I.

SEMICARBAZID-SEMICARBAZONE

UND

DER EINFLUSS NEGATIVER GRUPPEN AUF DIE SEMICARBAZONBILDUNG

II.

REDUKTION DER SEMICARBAZONE

SIDONIUS KESSLER

I.

SEMICARBAZID-SEMICARBAZONE

UND

DER EINFLUSS NEGATIVER GRUPPEN AUF DIE SEMICARBAZONBILDUNG

II.

REDUKTION DER SEMICARBAZONE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ZU BASEL

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

VORGELEGT VON

SIDONIUS KESSLER
AUS REICHENBACH i/V.

BASEL
BUCH- UND KUNSTDRUCKEREI FROESE & Co.
1909

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *R. Nietzki* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 12. Juli 1909.

Prof. A. Hagenbach,
Dekan.

Die vorliegende Arbeit wurde in Basel ausgeführt:

Teil I im chemischen Laboratorium, Abteilung II der Universität unter Leitung von Herrn Prof. Dr. *H. Rupe,*

Teil II während der Ferien ohne Hilfe im chemisch-technischen Laboratorium von Dr. *Fr. Müller.*

Es sei mir gestattet, meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. *Dr. H. Rupe*

für das mir jederzeit in hohem Masse erwiesene Interesse und Wohlwollen herzlich zu danken.

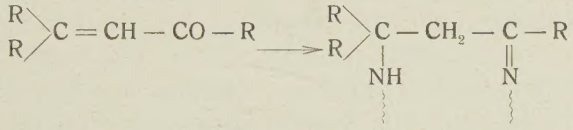
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546713_0083

Theoretischer Teil.

Semicarbazidsemicarbazone.

Durch die Arbeiten von Rupe-Lotz[1]), Rupe-Schlochoff[2]), Rupe-Hinterlach[3]) ist reichliches Material gesammelt worden über die von ihnen mit dem Namen „Semicarbazidsemicarbazone" belegten Verbindungen. Es sind dies Kondensations- und gleichzeitig Additionsprodukte von Semicarbazid mit $\alpha\,\beta$ ungesättigten Ketonen. *Ein* Molekül Semikarbazid reagiert mit der Ketogruppe unter Austritt von Wasser, das *zweite* Molekül reduziert gewissermassen die Doppelbindung nach dem allgemeinen Schema:

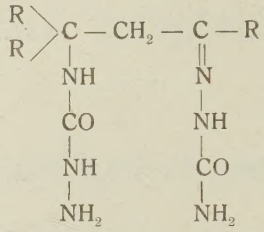


Die Grenzen dieser Reaktion müssen sehr eng gezogen werden. Ungesättigte zyklische Ketone, welche die Doppelbindung im Kern besitzen, und aromatische Ketone[4]) zeigen wohl die Kondensations-, aber nicht die Additionsfähigkeit. Letztere wird wahrscheinlich auf aliphatische ungesättigte Ketone beschränkt bleiben.

Als wahrscheinliche Konstitution der Semicarbazidsemicarbazone nahmen Rupe-Schlochoff) an, dass sich das zweite Semicarbazidmolekül mit der Harnstoffseite an die Doppelbindung des Ketons angelagert hätte; Ihre Vermutung wurde bestärkt durch

[1]) Ber. **36.** 2802.
[2]) Ber. **36.** 4377.
[3]) Ber. **40.** 4764.
[4]) Ber. **36.** 4381.

verhältnismässige Unbeständigkeit und den basischen Charakter dieser Verbindungen. Die Semicarbazidsemicarbazone hätten danach die Konfiguration:



und müssten eine freie Hydrazingruppe enthalten. —

Auf Veranlassung von Herrn Professor Rupe unternahm ich die nähere Aufklärung dieser Verbindungen, und experimentelles Material zur Führung eines Konstitutionsbeweises heranzuschaffen.

Allgemeine Eigenschaften.

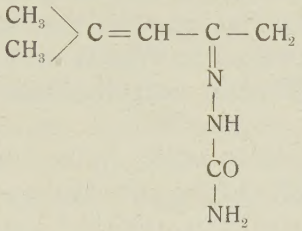
Die Semicarbazidsemicarbazone besitzen sämtlich weisse Farbe, haben verhältnismässig hohen Schmelzpunkt und schmelzen unter Zersetzung und Aufschäumen. Sie sind schwerlöslich, teilweise in organischen Lösungsmitteln überhaupt unlöslich, von kleinkrystallinischer Struktur, meistens winzige, zu Warzen vereinigte Nädelchen. Die Semicarbazidsemicarbazone der untersuchten Körper zeichnen sich durch beträchtliche Unbeständigkeit aus.

Zu nachstehenden Untersuchungen wurde Mesityloxydsemicarbazidsemicarbazon verwandt.

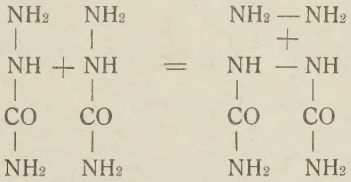
Man stellt es dar durch Einwirkung von 2 Molekülen essigsaurem Semicarbazid auf 1 Molekül Mesityloxyd in wässriger Lösung. Als besonders beachtenswert sei darauf hingewiesen, dass möglichste Reinheit der Komponenten Mesityloxyd und Semicarbazidchlorhydrat zur Erzielung gleichmässiger Resultate unbedingt notwendig ist.

Die Darstellungsbedingungen des Mesityloxydsemicarbazidsemicarbazons wurden variiert. Dabei gelangte man zu dem Ergebnis, dass zur Bildung des Semicarbazidsemicarbazons die Gegenwart einer schwachen anorganischen oder organischen Säure

nötig ist. In neutraler oder alkalischer Lösung erhält man ausschliesslich das gewöhnliche Monosemicarbazon:



Die Zeitdauer der Semicarbazidsemicarbazonbildung erstreckt sich über mehrere Tage. Bei zu kurzer Einwirkung findet man stets kleine Beimengungen von Monosemicarbazon, welche durch Alkohol entzogen werden; bei wochenlangem Stehen tritt Hydrazodicarbonamid auf, das beim Lösen des Semicarbazidsemicarbazones in Säure ungelöst zurückbleibt. Seine Bildung wird verursacht durch eine Zersetzung des Semicarbazids analog der Biuretbildung aus Harnstoff nach der Formel:



Beide Verunreinigungen drücken den Schmelzpunkt herab.

Bei Einwirkung von Mesityloxyd ohne Kaliumacetat auf eine konzentriert wässrige, *salzsaure* Lösung von Semicarbazid erhält man, *selbst bei nur einem Molekül von letzterem,* das salzsaure Salz des Semicarbazidsemicarbazons, charakteristisch gegenüber der Base durch seine Leichtlöslichkeit in Wasser.

Die Ausbeuten der Semicarbazidsemicarbazon betragen im Maximum 70—75% der Theorie. Die Filtrate sind gelb gefärbt und geben mit Benzaldehyd starke Fällung von Benzalsemicarbazid. Es scheint so, als träte hier dasselbe merkwürdige Verhalten auf, welches Harries[1]) bei der Einwirkung von Natrium-

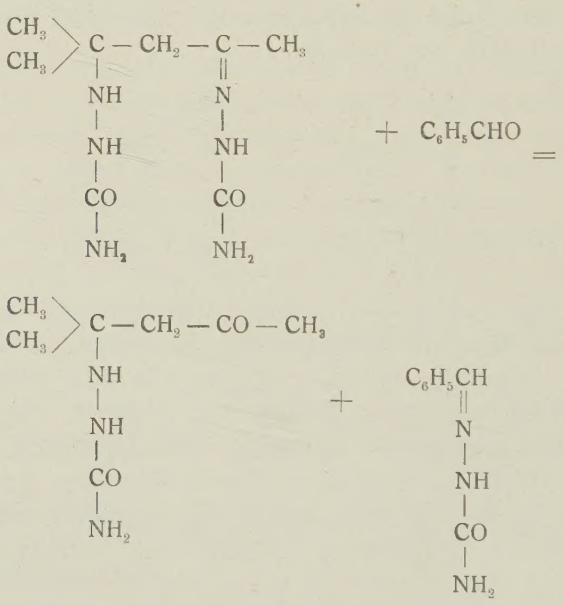
[1]) Ber. **32.** 1326.

bisulfit auf Mesityloxyd beobachtete, wobei stets nur ca. 70% in die Bisulfitverbindung übergeführt werden konnten.

Das Mesityloxydsemicarbazidsemicarbazon ist gegen wässriges, schwaches Alkali beständig und zeigt die Eigenschaft, sich darin viel leichter als in destilliertem Wasser zu lösen. Die alkalische Lösung reduziert Silbernitrat und Fehling'sches Reagens beim Kochen.

Verdünnte Säuren lösen leicht, beim Abstumpfen mit Alkali oder Kaliumacetat fällt wieder Semicarbazidsemicarbazon aus. In salzsaurer Lösung spaltet Benzaldehyd quantitativ ein Molekül Semicarbazid als Benzalverbindung ab, und zwar wird nicht das addierte, sondern der an der ursprünglichen Ketogruppe stehende Semicarbazidrest abgeschieden. In der Lösung befindet sich eine Base, die sich, nach den näheren Untersuchungen, als Diacetonsemicarbazid erwies.

Den Reaktionsverlauf zeigt folgende Formel:

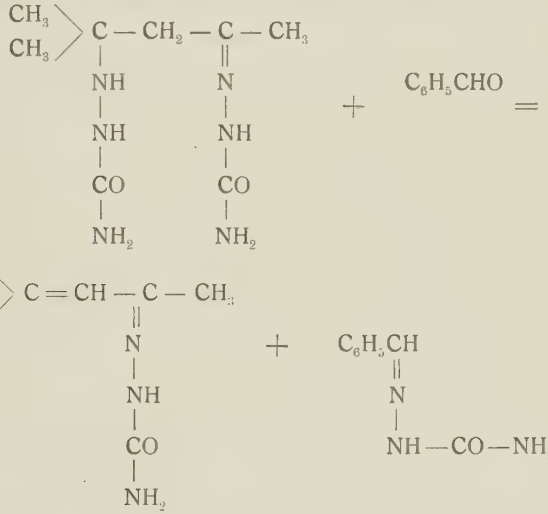


Diacetonsemicarbazid Benzalsemicarbazid

Das Diacetonsemicarbazid lässt sich durch Zusatz von Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat wieder in das ursprüngliche

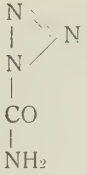
Semicarbazidsemicarbazon zurückverwandeln, besitzt also noch die freie Ketogruppe.

Die Ansicht, dass Säure und Benzaldehyd zuerst das *addierte* Semicarbazidmolekül abspaltet und bei neuem Semicarbazidzusatz wieder addiert, wird widerlegt durch die Fähigkeit der in Lösung befindlichen Base, mit Leichtigkeit einen Nitrosokörper zu bilden. Denn, wenn der *addierte* Semicarbazidrest abgespalten würde, so müsste sich in der mit Benzaldehyd behandelten Lösung das Monosemicarbazon vorfinden nach folgender Gleichung:



Mesityloxyd(mono)semicarbazon

Ich habe mich aber wiederholt überzeugt, dass Monosemicarbazon unter keinen Umständen einen Nitrosokörper gibt, sondern von salpetriger Säure unter Gasentwicklung gespalten wird. Bei vorsichtiger Behandlung kann man aus der nitrosierten Lösung, die keine Spur eines festen Körpers abscheidet, Carbaminsäureazid [1])

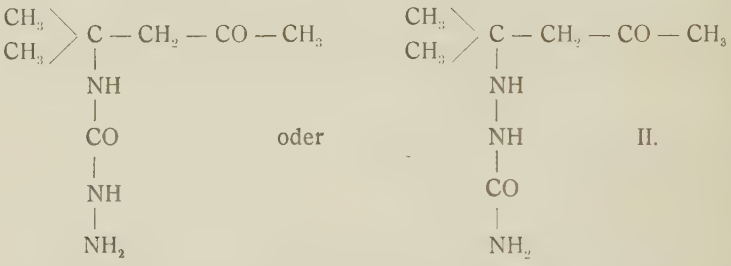


[1]) Thiele, Ann. **283**, 38.

neben Mesityloxyd isolieren, ein sicheres Zeichen, dass der Semicarbazidrest *nicht* am Mesityloxyd gebunden bleibt.

Es galt nun nachzuweisen, ob die neue Base wirklich dem Diacetonsemicarbazid entspricht. Eine Isolierung der *freien* Base scheiterte an der äusserst leichten Löslichkeit neben grosser Unbeständigkeit. Letztere äussert sich entweder in einer Umlagerung zu einem ringförmigen oder stereoisomeren Körper [1]), oder in totaler Aufspaltung. Ich schiebe diese Eigenschaft den zwei aneinander gebundenen Imidgruppen zu, denn legt man das Wasserstoffatom der einen, z. B. durch Nitrosierung fest, so erhält man eine wohlcharakterisierte, beständige, isolierbare Verbindung.

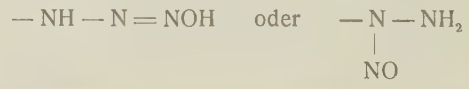
Die Frage, ob der Semicarbazidrest mit der Harnstoff- oder mit der Hydrazinseite an der Doppelbindung addiert wird,



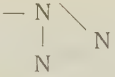
I. oder II.

beantwortet sich eigentlich schon durch die Unmöglichkeit, die freie Hydrazingruppe mit Aldehyden in Reaktion zu bringen. Ferner müsste bei der Nitrosierung aus der freien Hydrazingruppe ein Azidrest gebildet werden, denn die Vermutungen, dass die Hydrazingruppe

beim Behandeln mit salpetriger Säure, z. B. in



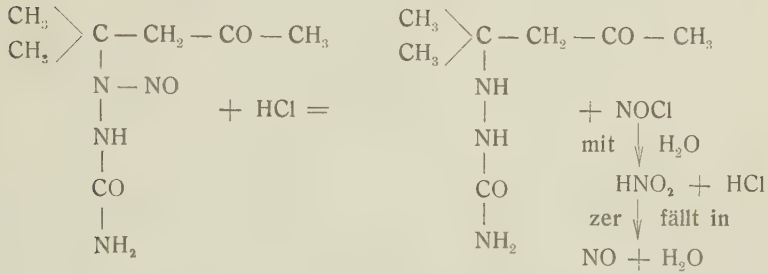
übergehen würde, haben sich nicht bestätigt. Diese intermediären Verbindungen spalten sofort Wasser ab und gehen in den beständigen Azidring über.



[1]) Ber. **36.** 4377; **29.** 610.

Bei der Nitrosierung der hier vorliegenden Base, des Diacetonsemicarbazids, entsteht aber *kein* Azid, denn

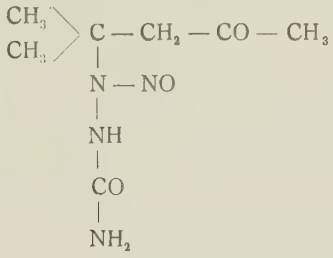
1) gibt der Nitrosokörper mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Nitrosoreaktion, und
2) liefert er mit konz. Salzsäure Nitrosylchlorid bezw. seine Verseifungsprodukte.



Das Diacetonsemicarbazid besitzt also keine freie Hydrazingruppe.

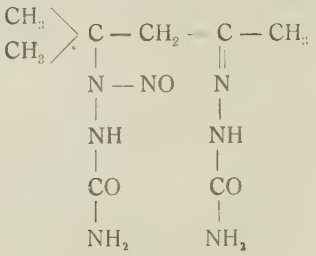
Da die Base selbst nicht isoliert werden konnte, untersuchte ich um so eingehender sein Nitrosoprodukt: das Nitrosodiacetonsemicarbazid.

In ihm steht die Nitrosogruppe zweifellos an dem mit dem terziären Kohlenstoffatom des Mesityloxyds verbundenen Stickstoff



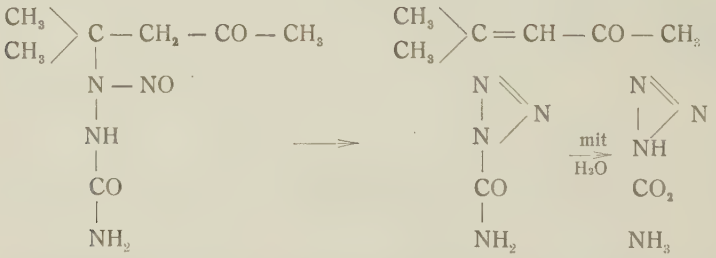
Ich habe durch Reduktion der Semicarbazone analoge Verbindungen hergestellt und verweise auf die dortigen Ausführungen welche ergaben, dass die Harnstoffimidgruppe nicht nitrosierbar ist!

Die freie Ketogruppe im Nitrosokörper konnte durch Einwirkung von Semicarbazid bewiesen werden. Man erhält auf diese Weise das nitrosierte Mesityloxydsemicarbazidsemicarbazon,



welches direkt nicht herstellbar ist.

Interessant ist die Spaltung des Nitrosodiacetonsemicarbazides mit Alkalien, wobei Mesityloxyd, Ammoniak, Kohlensäure, Stickstoffwasserstoffsäure auftreten. Kaustische Alkalien lösen und wirken schon in der Kälte, kohlensaure-, Erdalkalien und Ammoniak beim Kochen. Die Spaltung verläuft in verdünnter kalter KOH-Lösung nur partiell, denn beim Ansäuern fiel wieder unveränderter Nitrosokörper aus. Eine nahezu vollständige Zerlegung erreicht man beim Kochen mit konzentrierten Alkalien nach folgender Gleichung:



Intermediär tritt Carbamidsäureazid auf, welches nach Thiele[1]) schon beim Kochen seiner wässrigen Lösung in Stickstoffwasserstoffsäure, Ammoniak und Kohlensäure weiter zerfällt.

Die auftretende Stickstoffwasserstoffsäure wurde qualitativ durch das Silbersalz und die charakteristische Färbung mit Ferri-

[1]) Ann. **283**, 38.

ammonsulfat nachgewiesen. (Curtius-Darapsky stellten fest, dass ein Teil Stickstoffwasserstoffsäure in 100000 Teilen Wasser noch eine deutliche Rotfärbung mit Ferriammonsulfat ergab).

Zur Erkennung in wie weit die Spaltung quantitativ verläuft, bestimmte ich die Menge der auftretenden Stickstoffwasserstoffsäure.

Da das Trocknen des Silbersalzes infolge der beispiellosen Explosivität in trockenem Zustand nicht zu den ungefährlichsten Arbeiten zählt, erwog ich die Möglichkeit, im vorliegenden Falle die Stickstoffwasserstoffsäure titrimetrisch zu bestimmen. Es ist mir auch gelungen, eine schnelle, genaue und ungefährliche Titrationsmethode auszuarbeiten. Die Genauigkeit wurde durch Kontrollbestimmungen mit dem von Dr. Raschig-Ludwigshafen in den Handel gebrachten Natriumazid geprüft, und waren die Resultate genau und übereinstimmend.

Das Prinzip: Der Nitrosokörper wird mit konzentrierten Alkalien zerlegt, wodurch gleichzeitig die Stickstoffwasserstoffsäure an Natrium gebunden wird. Dann destilliert man nach Ansäuern mit Schwefelsäure die Stickstoffwasserstoffsäure in vorgelegte $^n/_{10}$ Silbernitratlösung, fällt durch Zusatz von $^n/_{10}$ Natriumchloridlösung den Silberüberschuss und titriert erneut das überschüssige Natriumchlorid mit $^n/_{10}$ Silbernitrat und Kaliumchromat bis zum Umschlag nach rot.

Dabei erfolgt die bekannte Umsetzung:

$$Ag\,NO_3 + N_3H = \underset{\text{Silberazid}}{Ag\,N_3} + HNO_3$$

Dennis-Browne[1]) stellten fest, dass Silberazid selbst in verdünnter Salpetersäure löslich ist, in Essigsäure aber nicht. Ich fügte deshalb zu der vorgelegten Silbernitratlösung noch einen Ueberschuss von Natriumacetat, um die auftretende Salpetersäure abzustumpfen. Der Umschlag wird aber noch genauer und präziser, wenn man vor erneutem Titrieren mit Silbernitrat auf Rot, durch Zusatz von Phenolphtalein und $^n/_2$ Kalilauge auch noch die Essigsäure neutralisiert. Aus der zur Neutralisation gebrauchten

[1]) T. Americ. Soc. **29**, 18.

Menge $^{n}/_{2}$ Kalilauge kann man schon einen Schluss auf die, durch die Stickstoffwasserstoffsäure umgesetzte Silbernitratmenge ziehen, doch sind die Resultate nur annähernd.

Eine Beobachtung sei noch erwähnt. Wenn nämlich das Destillat mit dem Silberazidniederschlag *vor* dem Zusatz der $^{n}/_{10}$ Natriumchloridlösung, mit Phenolphtalein und Alkali auf schwache Rötung titriert und erst dann Natriumchloridlösung zugefügt wurde, so verstärkte sich die Rotfärbung bedeutend. Ich kann dies nicht anders erklären, als dass sich Spuren von gelöstem Silberazid mit dem Natriumchlorid umsetzen zu Natriumazid und Silberchlorid:

$$Ag\ N_3 + Na\ Cl = Ag\ Cl + Na\ N_3$$

und das Natriumazid in der wässrigen Lösung dissoziiert in Natriumhydroxyd und Stickstoffwasserstoffsäure

$$Na\ N_3 + H_2\ O \rightleftharpoons Na\ OH + N_3\ H$$

Das Natriumazid von Raschig gab auch mit Phenolphtalein in wässriger Lösung Rotfärbung.

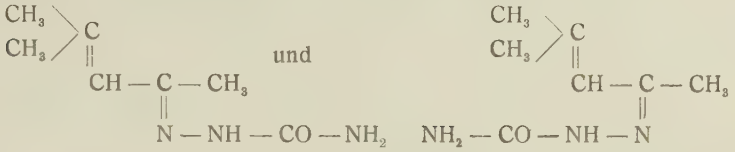
Gegen Säuren verhält sich das Nitrosodiacetonsemicarbazid nicht einheitlich. Konzentrierte Mineralsäuren lösen unter aufbrausen, das entweichende Gas bläut feuchtes Jodkaliumstärkepapier. Eisessig und Essigsäureanhydrid lösen gleichfalls, aber ohne Gasentwicklung. Die sauren Lösungen geben nur nach Semicarbazidzusatz, die Essigsäureanhydridlösung beim Versetzen mit Aether, einen neuen Körper, dessen Konstitution noch nicht ganz sichergestellt ist. Ich verweise auf den experimentellen Teil.

Das Mesityloxydsemicarbazidsemicarbazon löst sich auch in siedendem Wasser. Wie schon Rupe-Schlochoff[1]) angegeben haben, zersetzt es sich hierbei in Hydrazodicarbonamid und in eine Verbindung, die zuerst von Scholtz, später von Harries schon auf anderem Wege erhalten worden ist.

Scholtz[2]) stellte diesen Körper durch Destillation von Mesityloxydsemicarbazon her und erblickte in ihm ein *stereoisomeres*

[1]) Ber. **36**. 4380.
[2]) Ber. **29**. 610.

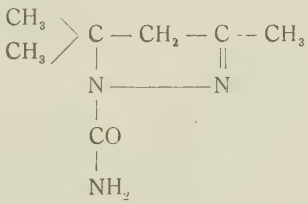
Gebilde ohne weitere nähere Angaben über eine Begründung seiner Ansicht zu machen. Seine aufgestellten Formeln sind:



und

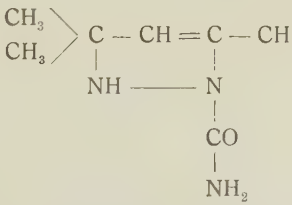
Harries[1]) bereitete den interessanten Körper durch direkte Einwirkung von salzsaurem Semicarbazid auf Mesityloxyd und glaubte ihn als einen *ringförmigen Körper* ansprechen zu können. Als Konstitutionsformeln stellte er zwei mögliche Typen auf, indem er einmal annahm, dass sich das Semicarbazid mit der Ketogruppe verbindet und das Imidwasserstoffatom unter Ringbildung an die $\alpha\,\beta$ Doppelbindung wandert

I.



oder zweitens, indem sich der Semicarbazidrest an die Doppelbindung addiert, und dann durch Umlagerung der CH_2-CO-Gruppe in die tautomere Form CH=C (OH) wiederum Wasserabspaltung eintritt unter Entstehung von folgender Verbindung:

II.



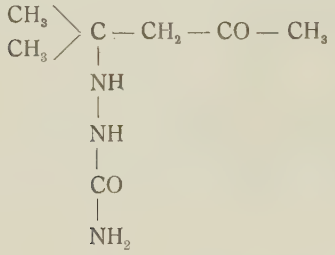
Sowohl Scholtz wie Harries haben durch Molekulargewichtsbestimmung erwiesen, dass der Körper wirklich durch Austritt

[1]) Ber. **32**. 1338.

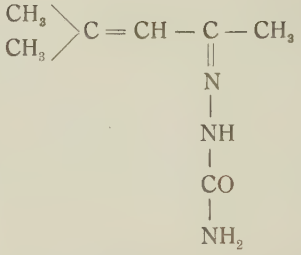
von einem Molekül Wasser aus Mesityloxyd und Semicarbazid entstanden sein muss und habe ich meine Untersuchung besonders darauf gerichtet, Abbauprodukte des Körpers zu erhalten.

Zur Kritisierung der Harries'schen Formeln sei folgendes festgestellt:

1) Formel I scheidet aus, da durch die Spaltung des Semicarbazidsemicarbazones erwiesen ist, dass nur Diacetonsemicarbazid nicht Mesityloxydsemicarbazon



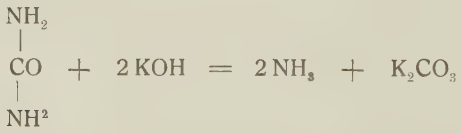
Diacetonsemicarbazid



Mesityloxydsemicarbazon

den Harries'schen Körper bildet.

2) Der Körper nach Formel II zeigt eine Carbamidgruppe, die an ein Stickstoffatom gebunden ist. Wie bekannt werden diese beim Erhitzen mit Alkalien mehr oder weniger leicht verseift wie z. B.

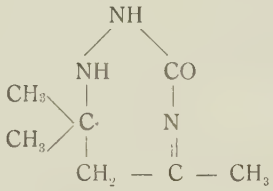


Im vorliegenden Falle konnte aber ihre Abspaltung, selbst durch Aetzalkalien, infolge der aussergewöhnlichen Beständigkeit, nicht erreicht werden. Ebenso wenig gelang es, durch Silbernitrat wie Posener-Fackelmann[1]) ausführlich gezeigt haben, zu Pyrazolbasen zu gelangen. Nach Poseners Angaben sind solche 5-Ringe mit einer $CO\text{-}NH_2$-Gruppe ausserordentlich leicht befähigt, sich in Pyrazolbasen umzulagern.

[1]) Ber. **34**. 3975.

3) Bei Einwirkung von salpetriger Säure zerfällt der Körper in Mesityloxyd und Semicarbazid bezw. Carbaminsäureazid. Würde ein 5-Ring vorliegen, so könnte wohl eine Abspaltung der CO-NH_2-Gruppe erwartet werden, aber nicht eine direkte Aufspaltung in die Komponenten, denn 5-Ringe sind durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet.

Für einen Ring käme noch die Möglichkeit in Betracht, dass der Harnstoffrest des Diacetonsemicarbazides mit der freien Carbonylgruppe unter Wasseraustritt einen 7-Ring schliesst von Typus:



Dieser Körper müsste infolge der beiden Imidgruppen basische Eigenschaften besitzen, was auch bei dem neuen Körper zutrifft. Er reduziert Goldchlorid und ammoniakalische Silbernitratlösung und fällt in saurer Lösung bei Kochsalzzusatz nur nach vorheriger Neutralisation aus. Bei der Nitrosierung müsste als Zwischenprodukt ein Nitrosokörper angenommen werden, welcher weiter unter Ringaufspaltung in Mesityloxyd und Carbaminsäureazid zerfällt.

Ein abschliessendes Urteil kann ich noch nicht fällen, neige aber der Ansicht zu, dass hier eher ein Stereoisomeres als ein Ring vorliegt, besonders deshalb, weil sein Verhalten gegen salpetrige Säure demjenigen des Mesityloxydsemicarbazons analog ist.

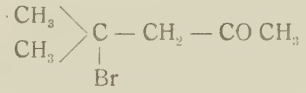
Einwirkung von Bromwasserstoff auf Mesityloxyd.

Die Additionsfähigkeit der Halogene und Halogenwasserstoffsäuren an die ungesättigten Ketone ist schon sehr lange bekannt, die Hydrohalogenide sind häufig sehr unbeständig und geben,

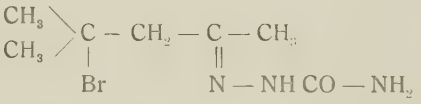
ebenso leicht wie sie sich bilden, Halogenwasserstoff wieder ab. Ich verweise auf die diesbezügliche Litteratur.[1])

Die Halogenwasserstoffadditionsprodukte des Mesityloxyds sind noch nie in beständigen Verbindungen erhalten worden. Nach Claisen bilden sie sich beim Sättigen von Aceton mit Salzsäuregas, doch hindert die leichte Zersetzlichkeit ihre Isolierung.

Es ist mir nun gelungen, vom Mesityloxyd direkt ausgehend, Bromwasserstoff anzulagern, und das Additionsprodukt durch Destillation im Vakuum hinlänglich rein zu erhalten. Es entspricht der Formel:



Im Gegensatz zu seiner Leichtzersetzlichkeit schon beim Stehen, ist sein Semicarbazon beständig und im trockenen Zustande lange haltbar.



Semicarbazid ist für ähnliche Festlegungen labiler Gruppen in Aldehyden und Ketonen sehr empfehlenswert.

Eine alleinige Abspaltung des Bromatoms z. B. mit einem Wasserstoffatom des Semicarbazidrestes und Bildung eines 5-Ringes, wird nicht erreicht. Stets tritt das Bromatom mit dem ihm benachbarten, am Kohlenstoff befindlichen Wasserstoffatom aus unter Regenerierung der Doppelbindung. Eine neue Bestäti-

---

[1]) Claisen, Liebig's Ann. **180**,11; Kanzanzew, Russ. Chem. **7**,174; Pawlow, Liebig's Ann. **188**,138; Claisen-Claparède, Ber. **14**,2463; Claisen-Liebig's Ann. **284**,1; v. Baeyer-Villiger, Ber. **34**,2679; v. Baeyer-Villiger, Ber. **35**,1189; v. Baeyer-Villiger, Ber. **27**,811; Thiele, Ber. **36**,2375; Vorländer-Mumme, Ber. **36**,1470; Goldschmidt-Kisser, Ber. **20**,487,2071; Beckmann-Pleisner, Liebig's Ann. **262**.1; Wallach, Liebig's Ann. **305**,245.

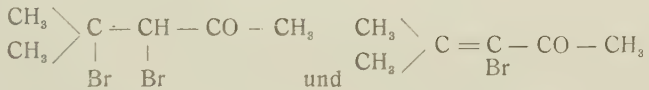
gung der alten Regel, das sich aus $\alpha\beta$ Halogensubstitutionsprodukten leicht Halogenwasserstoff abspaltet.

Das Bromatom lässt sich auch nicht mit Semicarbazid in Reaktion bringen, doch ist diese Indifferenz auf seiten des letzteren zu suchen, welches wenig Neigung besitzt mit Halogenatomen unter Halogenstoffabspaltung eine Kondensation einzugehen.[1])

Der Einfluss negativer Gruppen auf die Semicarbazonbildung.

I. Brom in aliphatischem Keton;
II. Isonitrosogruppe:
   A. In aliphatischen Ketonen,
   B. In aromatischen Ketonen.

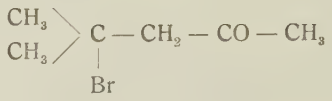
Ad. I. Anschliessend, an die Arbeiten mit dem *Bromwasserstoff*-mesityloxyd, stellte ich die *Brom*additonsprodukte des Mesityloxyds her und zwar das Dibromid und Monobromid (nach Pauly-Lieck)[2]).



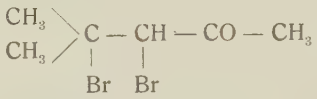
Bei Einwirkung von Semicarbazid nach der gewöhnlichen Methode, wurde eine merkwürdige chemische Hinderung beobachtet. Ebenso wie Rupe-Lotz[3]) die hindernde Wirkung des Phenylrestes oder einer Doppelbindung erkannten, so bewirkt im vorliegenden Falle das Bromatom ein Gleiches. Und zwar ergab sich eine um so grössere Reaktionslosigkeit des Semicarbazides gegenüber der Ketogruppe, je mehr das der letzteren benachbarte Kohlenstoffatom mit Brom belastet ist.

[1]) Siehe auch diese Diss. Teil II. Seite 67.
[2]) Ber. **33**.500
[3]) Ber **36**.1092.

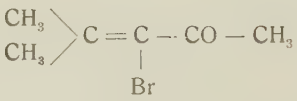
Wie an anderer Stelle gezeigt, wirkt Semicarbazid auf



ohne Schwierigkeit sofort ein. Bei

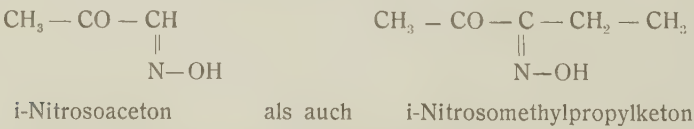


erhielt man erst nach längerem Stehen und in geringster Ausbeute ein hochschmelzendes Produkt, dessen Analyse ziemlich gut auf ein Dibromsemicarbazon stimmte. Die Ketogruppe der Verbindung



ist gegen Semicarbazid vollständig reaktionslos.

Ad. II. a) Wenn man diese Hinderung dem negativen Charakter des Bromatomes einzig und allein zuschreiben will, so muss verwundern, dass bei aliphatischen Isonitrosoketonen diese Erscheinung nicht auftritt. Sie enthalten gleichfalls an dem der Ketogruppe benachbarten Kohlenstoffatom den negativen Hydroxylaminrest. Die Stärke der Belastung, d. h. ob am Kohlenstoffatom ausser der negativen Gruppe, noch Wasserstoffatome stehen oder nicht, hat keinen Einfluss, denn sowohl

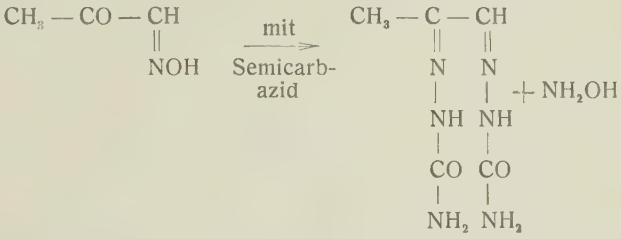


i-Nitrosoaceton als auch i-Nitrosomethylpropylketon

reagieren mit Semicarbazid energisch, fast lebhafter als das Keton selbst.

In essigsaurer Lösung entsteht ein Isonitrososemicarbazon. Erwärmt man dagegen das Isonitrosoketon mit einer 50%igen

alkoholischen Lösung von Semicarbazidchlorhydrat, so bildet sich, unter Eliminierung der Nitrosogruppe als Hydroxylamin, ein Bisemicarbazon z. B.

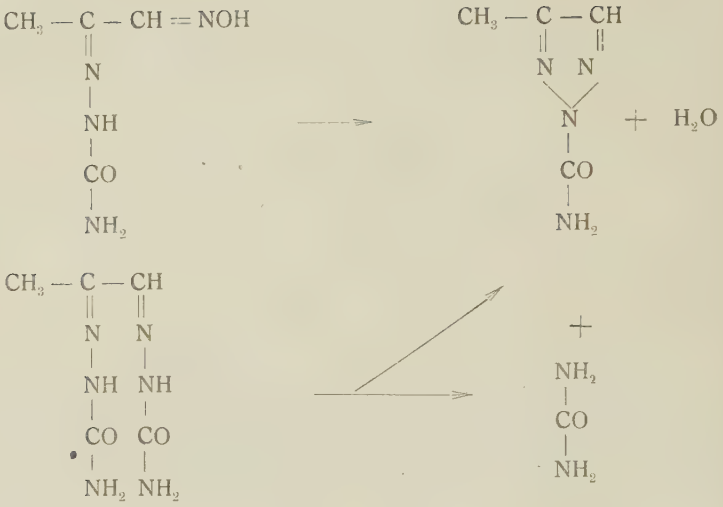


Die Nitrososemicarbazone geben mit Essigsäure- und Benzoesäureanhydrid Acetyl resp. Benzoylverbindungen.

Die Bisemicarbazone sind ausgezeichnet durch ihre Nichtlöslichkeit fast in allen organischen Lösungsmitteln. Sie sind selbst in Pyridin unlöslich, welches doch die analog konstituierten Osazone leicht löst. Als Lösungsmittel zum Umkristallisieren konnte mit Vorteil konzentrierte Ameisensäure verwandt werden. Konzentrierte Salzsäure, sowie konzentrierte Schwefelsäure geben gelbe Lösungen.

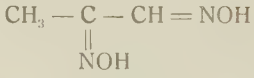
Die Bisemicarbazone wurden gegen Oxydationsmittel geprüft. Es lag die Absicht zu Grunde, analog wie bei den Osazonen, die 2-Wasserstoffatome in den Semicarbazidresten zu eliminieren und einen Tetrazonring zu erhalten:

Die Oxydation konnte nicht in diesem Sinne geleitet werden. Ebenso misslangen die Versuche über die Nitroso- oder Bisemicarbazone zu Osotriazolen zu gelangen:



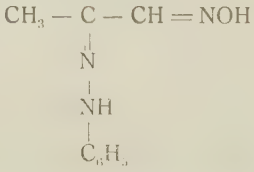
Das Imidwasserstoffatom neben dem doppelt gebundenen Stickstoffatom ist äusserst reaktionslos.

In den durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrosoketonen erhaltenen Dioximen, z. B.:



Methylglyoxaldioxim

lässt sich durch salzsaures Semicarbazid nicht nur ein einziger Oximrest *allein* ersetzen. Das gleiche Verhalten zeigt das Hydrazoxim:



Beide geben mit salzsaurem Semicarbazid Methylglyoxal-Bisemicarbazon.

b) Die eben beschriebenen Reaktionen sollten nun auch auf aromatische Nitrosoketone übertragen werden. Dabei ergab sich die

Merkwürdigkeit, dass bei diesen Verbindungen die Beeinflussung des Carbonyls durch die Isonitrosogruppe weit mehr in Erscheinung tritt als in den aliphatischen Ketonen. Ihre Reaktionsfähigkeit mit Semicarbazid wird bedeutend herabgedrückt und zwar um so mehr, je näher die Ketogruppe an den Phenylrest heranrückt.

Nitrosoacetophenon.

$$C_6H_5 - CO - CH = NOH$$

ist vollständig reaktionslos gegen Semicarbazid. Selbst bei wochenlangem Stehen erzielte man kein Semicarbazon. Dagegen konnte vom

Nitrosobenzalaceton

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH \\ \qquad\quad \| \\ \qquad\quad CH - CO - CH = NOH \end{array}$$

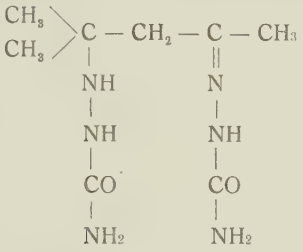
wenn auch in sehr schlechter Ausbeute, ein Nitrososemicarbazon erhalten werden.

Die Nitrosogruppe aromatischer Ketone ist ferner, selbst bei Anwendung eines grossen Überschusses von Semicarbazid nicht, wie in der aliphatischen Reihe, ersetzbar. Bei kurzer Einwirkung in salzsaurer, heisser Lösung wird die Nitrosogruppe nicht verändert, und bei längerem Kochen färben sich die Flüssigkeiten dunkelrot. Eine Abscheidung von Bisemicarbazonen tritt nicht ein. Wie bekannt, besitzt die Nitrosogruppe aromatischer Ketone auch, z. B. gegen Acetylchlorid andere Eigenschaften als die der aliphatischen Ketone. Während erstere Acetylprodukte liefern, spalten letztere Wasser ab und geben Nitrile[1]).

[1]) Ber. **20**.656; **21**.94; **24**.1382.

Experimenteller Teil.

Mesityloxyd-semicarbazid-semicarbazon.



Zu seiner Bereitung wurde die von Rupe-Schlochoff angegebene Vorschrift eingehalten. Die Ausgangsmaterialien: Semicarbazidchlorhydrat und Mesityloxyd wurden von C. A. F. Kahlbaum-Berlin bezogen.

Man löste 40 g Semicarbazidchlorhydrat und 40 g Kaliumacetat in wenig warmem Wasser auf, gab 17,6 g Mesityloxyd zu und schüttelte auf der Maschine mehrere Stunden gut durch. Es fiel in grossen Mengen eine weisse etwas klumpe aber feste Masse aus, die nach 24 Stunden abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen wurde. Geringe Mengen Monosemicarbazon entfernte man durch Auskochen mit Alkohol.

Ausbeute: 30—32 g = ca. 75 % der Theorie.

Sm. P. 220° unter Zers.

Zweckmässig arbeitet man das im Filtrat verbliebene Semicarbazid durch Überführung in die Benzalverbindung auf.

Das Kaliumacetat liess sich durch Pyridin oder auch Borax ersetzen, ohne dass dadurch ein Vorteil erzielt werden konnte.

Das Semicarbazidsemicarbazon ist in fast allen Lösungsmitteln (organ.) sehr schwer oder ganz unlöslich. Verdünnte heisse Alkalien lösen noch am besten und kann man das Semicarbazid-

semicarbazon aus Sodalösung ohne grossen Verlust umkristallisieren. Seine alkalische Lösung reduziert Silbernitrat und Fehlingsches Reagens erst beim Kochen.

Das Semicarbazidsemicarbazon bildet als schwache Base mit starken Säuren Salze.

Semicarbazidsemicarbazon (chlorhydrat).

Zur Herstellung des Chlorhydrates wird das Semicarbazidsemicarbazon in absolutem Alkohol fein suspendiert (zweckmässig verwendet man hierzu eine kleine Kugelmühle) und dann unter guter Kühlung trockene gasförmige Salzsäure eingeleitet. Nach zwei Stunden saugt man ab und wäscht mit Äther zur Entfernung der Salzsäure gut aus.

Ausbeute: nahezu quantitativ. Sm. P. 212° unter Zers.

Die Chlorbestimmung ergab:

Berechnet für $C_8 H_{19} N_6 O_2 Cl$:	Gefunden:
Cl = 13.30 %	13.06 %
	13.14 %

Das Chlorhydrat ist farblos, unter dem Mikroskop kann man deutlich kleine Nädelchen erkennen. Die wässrige Lösung reagiert stark sauer. Sie gibt mit Kaliumacetat oder Alkali Semicarbazidsemicarbazon zurück.

Das Chlorhydrat kann man auch direkt herstellen, wenn man Semicarbazidchlorhydrat in konzentriert wässriger Lösung auf Mesityloxyd ohne Kaliumacetat einwirken lässt. Es bleibt sich dabei gleich, ob man ein oder zwei Moleküle Semicarbazid anwendet, es entsteht immer obiges Chlorhydrat.

Ausführung:

20 g Mesityloxyd werden zu einer Lösung von 22,8 g Semicarbazidchlorhydrat in 50—60 ccm Wasser gegeben. Nach einiger Zeit scheiden sich schöne, flimmernde Kristalle aus, die nach 6-stündigem Stehen abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen werden.

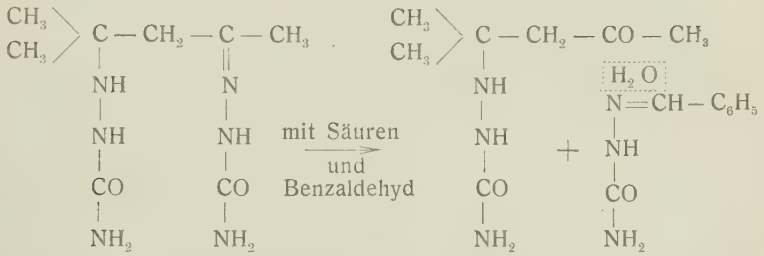
Ausbeute: 11,5 g, Sm. P. 211-212° unter Zers.

Seine Analyse und sonstiges Verhalten zeigt vollkommene Identität mit dem oben beschriebenen Körper.

Spaltung des Semicarbazidsemicarbazons.

Mit Säuren:

Das Semicarbazidsemicarbazon löst sich in verdünnten Säuren. Schüttelt man z. B. seine salzsaure Lösung mit Benzaldehyd, so wird nur *ein* Molekül Semicarbazid in Form der Benzalverbindung quantitativ abgespalten.



10 g Semicarbazidsemicarbazon werden in 5 % iger Salzsäure gelöst, mit 4 g Benzaldehyd versetzt und auf der Schüttelmaschine 10 Stunden geschüttelt. Die weisse Fällung wird abgesaugt und mit Aether gewaschen.

Ausbeute: 6,95 g, Theorie: 7,03 g.

Das zweite Molekül Semicarbazid ist selbst, wenn man überschüssigen Benzaldehyd anwendet, nicht abspaltbar.

Das Filtrat von der Benzaldehydfällung enthält eine Base, sie reduziert Silbernitrat und Goldchlorid-Lösung; Platinchlorid dagegen nicht. Salpetrige Säure scheidet die Base als den an anderer Stelle beschriebenen Nitrosokörper ab; mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat gibt die Base das ursprüngliche Semicarbazidsemicarbazon wieder zurück.

Um letzteres auszuführen, verfährt man folgendermassen:

Durch Zusatz von Benzaldehyd zur salzsauren Lösung des Semicarbazidsemicarbazones fällt man zuerst ein Mol. Semicarbazid, entfernt dann die Benzalverbindung und schüttelt mit Aether 4 Mal aus, bis kein Benzaldehyd mehr zu riechen ist. Dann versetzt man mit der berechneten Menge (ein Mol.) Semicarbazid und überschüssigem Kaliumacetat und lässt einige Zeit stehen. Es tritt weisse Abscheidung auf, die mit dem Ausgangsmaterial, dem Semicarbazidsemicarbazon, identisch ist.

Diese Rückverwandlung lässt sich nur ausführen, wenn die salzsaure Lösung nach Entfernung der Benzalverbindung umgehend mit Semicarbazid und Kaliumacetat versetzt wird. Die Base lagert sich leicht in einen anderen Körper um, der ebenfalls bei der Spaltung des Semicarbazidsemicarbazons mit Wasser auftritt.

Die Isolierung der freien Base, des Diacetonsemicarbazides, ist bis jetzt trotz vielfacher Versuche noch nicht gelungen.

Spaltung des Semicarbazidsemicarbazons.

Mit Wasser:

Die sehr eigentümliche Zersetzung, welche das Mesityloxydsemicarbazidsemicarbazon beim Kochen mit Wasser erleidet und schon von Rupe-Schlochoff[1]) beobachtet wurde, prüfte ich nach und kann die in jener Veröffentlichung gemachten Angaben voll bestätigen.

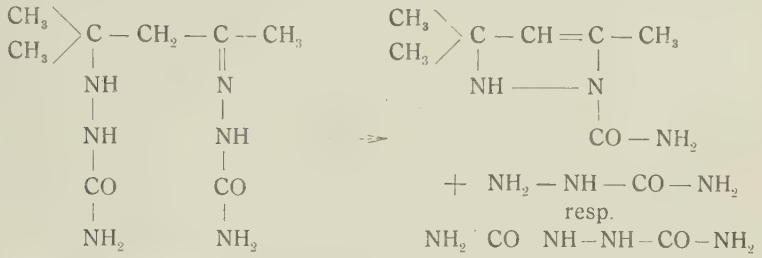
5g Semicarbazidsemicarbazon wurden mit 70g Wasser am Rückflusskühler gekocht. Es trat zuerst Lösung ein, die bald schöne glitzernde Kriställchen abschied, welche den Sm. P. 248° zeigten und identisch waren mit dem von Thiele entdeckten Hydrazodicarbonamid, denn es gab bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure gelbes Azodicarbonamid. Sm. P.: verliert bei 180° seine Farbe.

Das Filtrat vom Hydrazodicarbonamid kann bis fast zur Trockene eingedampft werden, dann erhält man als Rückstand einen Kristallkuchen, der aus Scholtz-Harries'schen Körper besteht, vermengt mit Ammonchlorid. Dampft man nicht ein, sondern übersättigt die Lösung mit Kaliumcarbonat, so scheidet sich neben den langen Nadeln des Scholz-Harries'schen Körpers noch ein gelbliches Öl ab. Zur Entfernung des Ammonchlorids nimmt man die Kristalle in Äther auf, das Ammonchlorid bleibt zurück. Von dem Öl befreit man die Kristalle durch Waschen mit Ligroin.

Das bei der Zersetzung auftretende Öl war, nach dem Geruch zu urteilen, Mesityloxyd. Seine Bildung beweist, dass die Reaktion nicht einheitlich verläuft. Da mit Säuren aus dem Semicarbazidsemicarbazon der Ketosemicarbazidrest abgespalten

[1]) Ber. **36**. 4377.

wird und derselbe Scholtz-Harries'sche Körper wie hier entsteht, so wird auch bei dieser Zersetzung mit Wasser die Gleichung gelten:



Der Scholtz-Harries'sche Körper wird im Folgenden näher beschrieben:

Körper Scholtz-Harries.

Herstellung:

Für die Bereitung von Scholtz-Harries'schen Körper kommen drei Methoden in Betracht:

1) Durch trockene Destillation des Mesityloxydsemicarbazons.
2) Durch Einwirkung von Semicarbazidchlorhydrat auf Mesityloxyd.
3) Durch Zersetzung von Mesityloxydsemicarbazidsemicarbazon.

Ad. 1. Bei Ausführung der trockenen Destillation in einem Anschützkolben im Luftbad bei 250° — 300° erhielt man ein schwach gelb gefärbtes Destillat, welches in der Kälte, besonders beim Reiben mit dem Glasstab kristallinisch erstarrte. Gleichzeitig konnte starker Geruch nach Ammoniak beobachtet werden, ein Zeichen, dass die Reaktion nicht nur im Sinne einer Bildung von Harries'schen Körper verläuft. Im Kolben verbleibt ein dunkler undestillierbarer Rückstand, wahrscheinlich Hydrazodicarbonimid. Zur Bereitung grösserer Mengen von Scholtz-Harries'schen Körper eignet sich diese Methode nicht besonders.

Ad. 2. Mehr Erfolg versprach die Methode von Harries: direkte Einwirkung von salzsaurer Semicarbazidlösung auf Mesityloxyd. Die ersten Versuche, genau nach den Vorschriften von Harries, zeitigten nicht das gewünschte Resultat. Wenn ich in ganz konzentrierten wässrigen Lösungen arbeitete, erhielt ich

regelmässig zuerst eine in Wasser lösliche Fällung, welche das salzsaure Salz des Semicarbazidsemicarbazons war. Scheinbar hat Harries diese Verbindung übersehen. Arbeitet man nämlich in etwas verdünnterer Lösung, so geht genanntes salzsaures Salz wieder in Lösung unter Abscheidung von Hydrazodicarbonamid. Um keine Abscheidung zu erhalten, muss man die Art der Verdünnung genau einhalten.

Zum Beispiel:

1) 22g Semicarbazidchlorhydrat in 50 cc Wasser gelöst und mit 20g Mesityloxyd versetzt, geben eine starke Fällung von salzsaurem Semicarbazidsemicarbazon.

2) 2,3g Semicarbazidchlorhydrat in 35 cc Wasser gelöst und mit 2g Mesityloxyd versetzt, ergeben in den ersten Stunden eine kristallische Fällung. Diese verschwindet aber wieder und bei längerem Stehen stellt sich unter Gasentwicklung ein Bodensatz ein. Er war Hydrazodicarbonamid.

3) 4,6g Semicarbazidchlorhydrat werden in 120 cc H_2O gelöst und mit 4g Mesityloxyd versetzt. In dieser Verdünnung scheidet sich kein salzsaures Salz ab. Das Mesityloxyd, welches anfangs als öliges Liquidum auf der Lösung schwimmt, verschwindet nach 24stündigem Stehen. Meistens scheiden sich geringe Spuren Hydrazodicarbonamid ab.

Die Lösung versetzt man nach 2tägigem Stehen mit festem Kaliumkarbonat bis zur Neutralisation. Es scheidet sich dabei nicht eine Spur Scholtz-Harries'scher Körper ab.

Erst nach ca 8 Tagen beginnen aus der Lösung die langen Nadeln dieser Verbindung zu kristallisieren. Von geringen Mengen Hydrazodicarbonamid wird durch Lösen in Aether getrennt. Der Harries'sche Körper wird auf diese Weise in fast reinem Zustande erhalten.

Der Scholtz-Harries'sche Körper ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, besonders in Methyl- und Aethylalkohol, Aceton, Pyridin, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Wasser; Ligroin löst schwer. Aus der wässrigen Lösung scheidet Kochsalz wieder ab, aus einer angesäuerten, wässrigen Lösung dagegen nicht, er besitzt also schwach basische Eigenschaften. Goldchlorid wird schon kalt, ammo-

niakalische Silbernitratlösung beim Erhitzen reduziert, Platinchlorid wird nicht verändert. Die wässrige Lösung zeigt mit Fichtenholz keine charakteristische Gelbfärbung wie Pyrazolinsalze, mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat entsteht eine braunrote Flüssigkeit.

Aus Ligroin unkristallisiert, zeigt er den Sm. P. 131° *ohne* Zersetzung. Mit Ligroindämpfen ist er flüchtig.

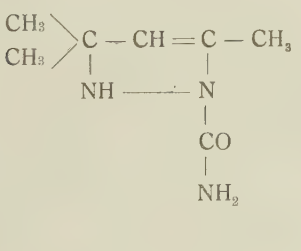
Die Krystalle werden bei langsamer Abkühlung in mehrere Zentimeter langen rhombischen Prismen erhalten und zeigen Aehnlichkeit mit Harnstoff. Auf der Zunge rufen sie einen kühlenden, leicht zusammenziehenden Geschmack hervor. Ob dem Körper irgend welche physiologische Wirkung zukommt, ist noch nicht untersucht worden.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

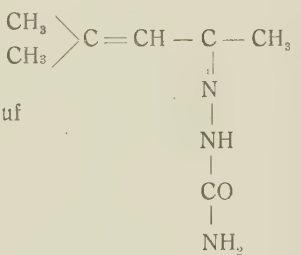
0,1588g Subst. 38,45 cc N bei 16° C und 743 $^{m}/_{m}$
0,1481g „ 0,2960 „ CO_2 und 0,1160g H_2O
0,1422g „ 0,2830 „ „ und 0,1024g „

Berechnet für: $C_7 H_{13} N_3 O$:		Gefunden:
N =	27,10 %	27,39 %
C =	54,19 %	54,27; 54,50 %
H =	8,38 %	8,06; 8,70 %

Die Analysen liessen auf die Formeln:



und auf



schliessen.

Die folgenden Versuche sollten einen Entscheid für eine dieser Formeln bringen.

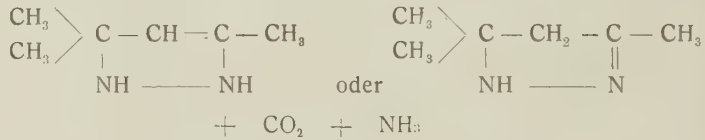
Hierzu diente:

1) sein Verhalten gegen Alkalien,
2) „ „ „ Säuren,
3) „ „ „ Natriumnitrit.

Ad. 1. Harries'scher Körper (aus Ligroin umkristallisiert) wurde am Rückflusskühler mit 10—15 %iger Natronlauge gekocht. Er löste sich, ohne dass auch nur Spuren von Ammoniak nachgewiesen werden konnten. Lässt man erkalten, so erhält man ihn unverändert zurück. Anhaltendes Kochen während mehreren Stunden spaltet langsam Ammoniak ab. Eine *leichte* Abspaltbarkeit von Kohlensäure und Ammoniak wie man vielleicht analog dem Harnstoffzerfall

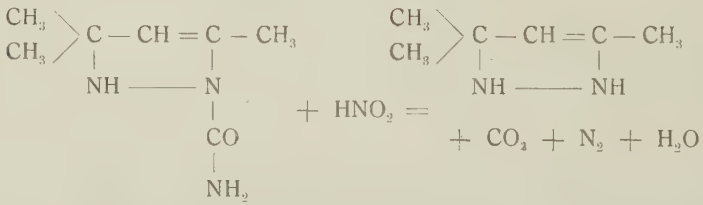
annehmen könnte, findet hier nicht statt.

Ad. 2. In verdünnter Salzsäure löst sich der Harries'sche Körper auf, ist aber auf Zusatz von Kochsalz nur aus der *neutralen* Lösung fällbar. Durch Säuren ist keine Zerlegung in eine Base



erreichbar.

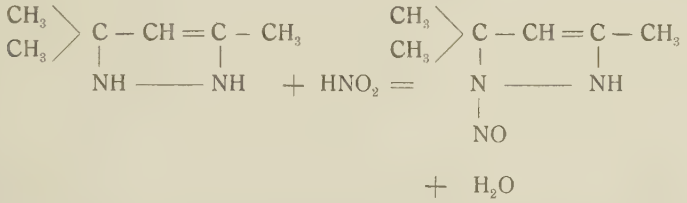
Ad. 3. Da mit Alkalien nach 1. die Carbamidgruppe nicht abspaltbar war, versuchte man durch Nitrosierung mit Natriumnitrit in saurer Lösung zum Ziele zu gelangen:



5 g Scholtz-Harries'scher Körper wurden in Wasser gelöst mit 7 cc konzentrierter Salzsäure und 5 g festem Natriumnitrit portionsweise versetzt. Unter starkem Aufschäumen schied sich ein gelbes Oel ab, das nach Sättigen mit Kochsalz ausgeäthert wurde. Die gelbe ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten

lange Nadeln, vermengt mit einem Oel, das den charakteristischen Geruch von Mesityloxyd zeigte. Durch Streichen auf Ton entfernte man das Oel, und kristallisierte die Nadeln aus Ligroin oder Benzol um. Der Schmelzpunkt lag konstant bei 104°. Das Produkt war leicht löslich in Aether, Alkohol, Wasser, schwer in Ligroin und Benzol. Phenol und Schwefelsäure gaben die Liebermann'sche Nitrosoreaktion.

Zuerst vermutete ich in diesem Reaktionsprodukte einen Nitrosokörper der nach Abspaltung der $CO\text{-}NH_2$ Gruppe übriggebliebenen Pyrazolinbase,

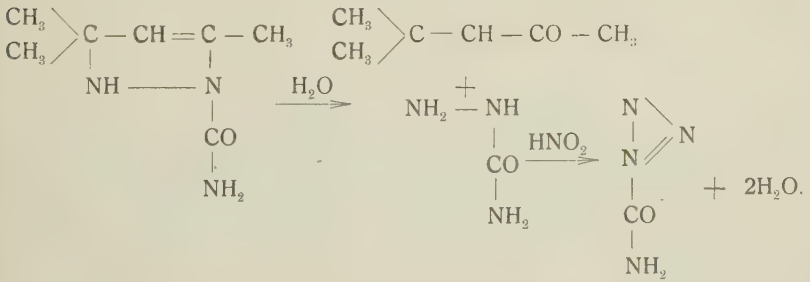


jedoch Analyse sowie Eigenschaften erwiesen, dass der Körper Carbaminsäureazid war.

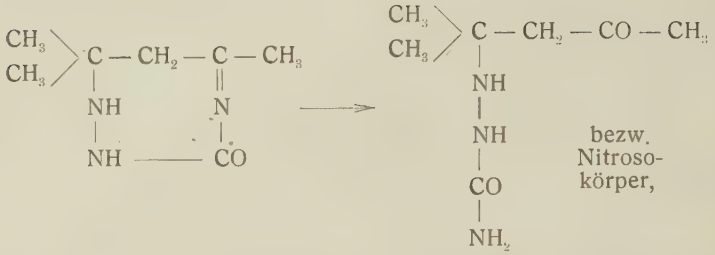
0,0871 g gaben 50,2 cc N bei 17,5° C und 739 mm Druck.
0,1500 g gaben 0,0775 g Kohlensäure und 0,0345 g Wasser.

Berechnet für: $CO\ N_4\ H_2$:		Gefunden:
N	= 65,11 %	64,54 %
C	= 13,95 %	14,09 %
H	= 2,32 %	2,55 %

Dieses Carbaminsäureazid kann nur aus Semicarbazid entstanden sein; deshalb müsste der ringförmige Körper zuerst aufgespalten und dann der Semicarbazidrest durch die salpetrige Säure nitrosiert worden sein.



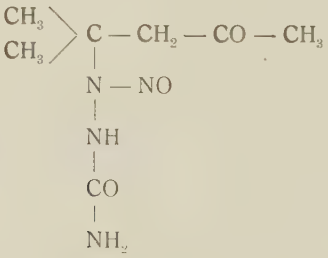
Nimmt man einen 7-Ring an,



so wäre bei der Aufspaltung und Nitrosierung das Nitrosodiacetonsemicarbazid zu erwarten, was nicht auftritt.

Ich halte die Ringaufspaltung für unwahrscheinlich und glaube, dass der von Scholz-Harries entdeckte und bei der Spaltung der Semicarbazidsemicarbazone auftretende Körper als ein stereoisomeres Gebilde aufzufassen ist. Leider sind Isomerien bei Semicarbazonen noch wenig bekannt und dies wahrscheinlich deshalb, weil das Verhalten der Isomeren nur sehr geringe Unterschiede aufweist, besonders was Löslichkeit und Schmelzpunkt anbelangt. (Wallach, Thujonsemicarbazon)[1])

Nitroso-Diacetonsemicarbazid.



Herstellung:

Jede saure Lösung des Semicarbazidsemicarbazons gibt bei der Nitrosierung mit Natriumnitrit Nitrosodiacetonsemicarbazid. Als Endergebnis der von mir angestellten Versuche haben sich folgende Bedingungen als die besten und einfachsten erwiesen.

[1]) Ann. **336.** 51.

Das Semicarbazidsemicarbazon wird im Mörser mit Wasser angeteigt, dann mit dem zehnfachen Volumen Wasser und etwas mehr als 2 Moleküle 10 %iger Salzsäure versetzt. Tritt nicht vollständige Lösung ein, so filtriere man durch ein Faltenfilter und füge zu dem abgekühlten Filtrat portionsweise Natriumnitritlösung, bis Jodkaliumstärkepapier einen Ueberschuss anzeigt. Der Nitrosokörper scheidet sich in schönen, schwach gelblichen Kriställchen ab und zeigt den Sm. P. 146° unter Zersetzung.

Das Filtrat ist gelb gefärbt und wird zur Gewinnung des Carbaminsäureazides mit Ammoniumsulfat gesättigt. Aether entzieht die gelbgrüne Farbe und hinterlässt nach dem Abdunsten lange gelbe Nadeln. Aus Benzol umkristallisiert schmelzen diese bei 98°. Zur Kontrolle wurde Carbaminsäureazid direkt aus Semicarbazid nach der von Thiele [1]) angegebenen Vorschrift hergestellt. Verhalten und Mischschmelzpunkt zeigten, dass hier tatsächlich Carbaminsäureazid vorliegt, entstanden als Nebenprodukt bei der Nitrosierung aus dem abgespaltenen Semicarbazidrest. Das Silbersalz des Carbaminsäureazids wurde analysiert. Es wurde direkt in Rosetiegel bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum getrocknet, mehrere Male mit Schwefelammon abgedampft, geglüht und im Wasserstoffstrome reduziert.

0,3570 g gaben 0,2580 g Silber.

Berechnet für: $CON_4 Ag_2$	Gefunden:
Ag = 72 %	72,26 %

Die Analyse des Nitrosodiacetonsemicarbazids ergab folgende Zahlen:

Substanz:	CO_2:	H_2O:
0,1836 g	0,2775 g	0,1178 g
0,1688 g	0,2582 g	0,1092 g

0,1378 g gaben 33,7 cc N bei 14° C und 745 mm Druck
0,0986 g gaben 23,8 cc N bei 14° C und 743 mm Druck

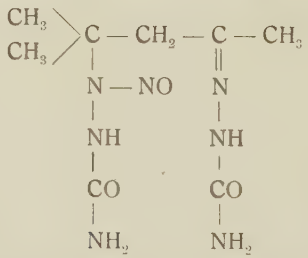
Berechnet für: $C_7 H_{14} N_4 O_3$	Gefunden:
C = 41,58 %	41,22 %; 41,71 %
H = 6,93 %	7,12 %; 7,18 %
N = 27,72 %	28,06 %; 27,60 %.

Der Nitrosokörper ist löslich in Alkohol, Essigester, Pyridin, dagegen unlöslich in Benzol, Toluol und Ligroin. Aus Methyl-

[1]) Ann. **283**, 38.

alkohol umkristallisiert schmilzt er konstant bei 145—146° unter Zersetzung. Das Rohprodukt ist meistens schwach gelb gefärbt, nach mehrmaligem Umkristallisieren erhält man vollständig farblose, rechteckige Täfelchen. Das Nitrosodiacetonsemicarbazid gibt mit Schwefelsäure und Phenol die Liebermannsche Nitrosoreaktion. Beim Kochen mit Wasser löst es sich auf und fällt beim Erkalten zum Teil unverändert wieder aus, zum Teil wird schon Stickstoffwasserstoffsäure abgespalten, die leicht durch den explosiven Silberniederschlag nachweisbar ist. Konzentrierte Mineralsäuren lösen unter starker Gasentwicklung. Die entweichenden Gase haben den charakteristischen, betäubenden Geruch der Stickstoffwasserstoffsäure. Als Spaltungsprodukt konnte ausserdem nur Ammonsalz gefasst werden. Beim Erhitzen auf dem Schmelzpunkt tritt Zersetzung ein. Die entweichenden Gase sind N, NO, CO_2, NH_3, N_3H; letztere beiden geben dabei $NH_4\ N_3$ als weisses in Wasser leicht lösliches Sublimat. Der Verlauf der Zersetzung war äusserst kompliziert und nicht einheitlich. Die geschmolzene rückständige Masse war halbfest. Sie wurde nicht weiter untersucht.

Nitrosodiaceton Semicarbazidsemicarbazon.



Es konnte der Nachweis geführt werden, dass das Nitrosodiacetonsemicarbazid eine freie Ketogruppe enthält und zwar dadurch, dass man es mit Semicarbazid in Reaktion brachte.

2 g Nitrosokörper wurden in verdünntem Alkohol gelöst und mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 1,2 g Semicarbazidchlorhydrat und 1,2 g Kaliumacetat versetzt. Die klare Lösung

schied beim Erkalten einen weissen kristallinischen Körper ab, der nach längerem Stehen mit H_2O gewaschen und aus heissem Wasser umkristallisiert wurde. Schmelzpunkt 158°.

0,1033 g Substanz ergaben 34,00 cc N bei 14° C und 740 $^{m}_{m}$ Druck

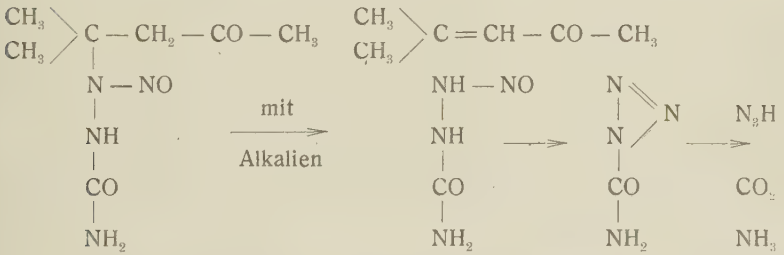
Berechnet für: $C_8 H_{17} N_7 O_3$	Gefunden:
N = 37.83 %	37.52 %

In Benzol, Essigäther, Aceton unlöslich, Methyl-, Äthylalkohol und Wasser löslich. Die Kristalle sind winzige Nädelchen und in reinem Zustande farblos.

Nitroso-Diacetonsemicarbazid.

Gegen Alkalien:

Der Nitrosokörper ist gegen Alkalien nicht beständig. Er löst sich darin auf und spaltet sich in Mesityloxyd, Ammoniak, Kohlensäure und Stickstoffwasserstoffsäure.



Diese Zerzetzung tritt allerdings nicht sofort vollständig ein, denn aus der alkalischen Lösung kann man durch Neutralisation den ursprünglichen Nitrosokörper wieder teilweise zurückgewinnen.

0,6 g Nitrosokörper werden in *verdünnter* Kalilauge gelöst, was ohne jede Erwärmung vor sich geht. Säuert man dann wieder mit Essigsäure schwach an, so fällt bald ein schön kristallinischer Niederschlag aus, der nach seinem Verhalten, sowie Schmelz- und Mischschmelzpunkt als unveränderter Nitrosokörper

erkannt wurde. Die zurückgewonnene Menge beträgt aber nur 0,15 g, Sm. P. 147°.

Nachweis der Stickstoffwasserstoffsäure.

Die alkalische Lösung des Nitrosokörpers gibt nach Ansäuern mit Essigsäure auf Zusatz von Silbernitrat einen starken, weissen, flockigen Niederschlag, welcher sich schon durch seine ausserordentliche Explosivität als Silberazid charakterisierte. Gegen Licht ist er beständiger als Chlorsilber. Er löst sich in heisser Salpetersäure, in Essigsäure ist er unlöslich. Ammoniak löst leicht, die ammoniakalische Lösung scheidet lange farblose Kristalle ab, die noch explosiver als das Ausgangsmaterial sind. Es liegt hier anscheinend ein komplexes Salz vor. Die alkalische Lösung des Nitrosokörpers gibt nach Ansäuern mit Schwefelsäure mit Ferriammonsulfat dunkelrote Lösung. Diese Reaktion auf Stickstoffwasserstoffsäure ist äusserst empfindlich.

Beim Lösen des Nitrosokörpers in konzentrierter Kalilauge tritt scharfer Geruch nach Ammoniak auf. Die Lösung trübt sich und setzt bald Öltropfen ab, die ausgeäthert und nach Verdunsten des Lösungsmittels als schwach gelb gefärbtes Liquidum zurückbleiben. Schon der erfrischende Geruch lässt auf Mesityloxyd schliessen. Letzteres wurde noch besonders charakterisiert durch Überführung in das Semicarbazon Sm. P. 162°.

Zum Nachweis der Kohlensäure wurde der Nitrosokörper mit einer ammoniakalischen Bariumchloridlösung übergossen und in einer Wasserstoffatmosphäre am Rückflusskühler gekocht. Die eintretende Lösung trübt sich beim anhaltenden Kochen unter Abscheidung von Bariumcarbonat, kenntlich am Aufbrausen beim Übergiessen mit Säuren.

Quantitative Bestimmung der Stickstoffwasserstoffsäure.

1) Prüfung der Methode auf ihre Genauigkeit.

Als Ausgangsmaterial benutzte ich Natriumazid, wie solches jetzt von Dr. Raschig-Ludwigshafen in den Handel gebracht wird. Es löst sich äusserst leicht in Wasser. Seine wässrige Lösung wird durch Phenolphtaleïn gerötet.

Das Natriumsalz wird mit Schwefelsäure 1 : 1 der Destillation unterworfen (Siedesteine) und die übergehende Stickstoffwasserstoffsäure in Silbernitratlösung und Natriumacetat aufgefangen. Zur Destillation benutzte man einen Kolben mit doppelt durchbohrten Stopfen, durch dessen eine Bohrung ein bis in die Flüssigkeit reichender Tropftrichter, und durch die andere ein schräg nach oben gebogenes Kugelrohr führen. Letzteres mündet in einen senkrecht nach unten gerichteten Kühler.

Ausführung:

0,1742 g Natriumazid wurden in Wasser gelöst und auf oben angegebene Weise einer halbstündigen Destillation unterworfen, worauf alle Stickstoffwasserstoffsäure übergegangen war. Das Destillat versetzte man mit überschüssiger $^n/_{10}$ Natriumchloridlösung und neutralisierte nach Phenolphtaleïnzusatz mit $^n/_2$ Kalilauge bis schwache Rötung eintrat. Durch eine Spur Essigsäure hob man die Rotfärbung auf, versetzte mit Kaliumchromat als Indikator und titrierte die rein gelbe Lösung mit $^n/_{10}$ Silbernitratlösung auf rot. Der Umschlag war sehr scharf.

Analysenresultate:

Subst.	Vorl. mit $^n/_{10}$ Ag. NO_3	NaCl $^n/_{10}$	KOH $^n/_2$ (Titre 1.024)	$AgNO_3$ $^n/_{10}$	Verbr. $^n/_{10}$ $AgNO_3$	%
0.1742 g	29.9 cc	5.05 cc	5.55 cc	1.35 cc	26.20 cc	97.80
0.2027 g	32.9 „	6.0 „	5.8 „	3.5 „	30.40 „	97.40
0.4989 g	80.0 „	8.0 „	14.85 „	3.2 „	75.20 „	98.00

Die Resultate sind für eine titrimetrische Methode bei solch kleinen Substanzmengen sehr genau und übereinstimmend.

2) Bestimmung im Nitrosokörper:

a) nach Schmelzen mit festem Aetznatron im Platintiegel, lösen der Schmelze und destillieren wie oben, erhielt ich folgende Resultate:

Subst.	Vorl. mit $^n/_{10}$ Ag. NO_3	NaCl $^n/_{10}$	KOH $^n/_2$ (Titre 1.024)	$AgNO_3$ $^n/_{10}$	Verbr. $^n/_{10}$ $AgNO_3$	%
0.5031 g	26.3 cc	10.4 cc	5.4 cc	3.8 cc	19.7 cc	79.16
0.4987 g	25.3 „	8.5 „	5.0 „	2.95 „	19.75 „	80.0

b) nach ½-stündigem Kochen des Nitrosokörpers mit 30 % KOH und destillieren wie beschrieben erhielt ich folgende Ergebnisse:

Subst.	Vorl. mit $n/_{10}$ Ag. NO_3	NaCl $n/_{10}$	KOH $n/_{10}$ (Titre 1 014)	$AgNO_3$ $n/_{10}$	Verbr. $n/_{10}$ $AgNO_3$	%
0.3105 g	16.5 cc	8.0 cc	16.7 cc	5.3 cc	13.80 cc	90.0
0.3038 g	16.5 „	8.0 „	15.0 „	4 1 „	12.60 „	84.0

Die Abspaltung der Stickstoffwasserstoffsäure erfolgt nicht gleichmässig. Maximum: 90 % der Theorie.

Nitroso-diacetonsemicarbazid.

Gegen Säuren:

In konzentrierten Säuren löst sich der Nitrosokörper leicht unter Gasentwicklung auf. Die entweichenden, farblosen Gase bestehen bei konz. Salzsäure aus Nitrosylchlorid bezw. seine Verseifungsprodukte, ferner Stickstoffwasserstoffsäure und Kohlensäure. Die salzsaure Lösung gab mit Platinchlorid einen schönen kristallinischen, gelben Niederschlag. Anfangs glaubte ich, das Platinsalz der dem Nitroso-diacetonsemicarbazid entsprechenden Base vor mir zu haben. Die Analyse zeigte aber infolge des hohen Platingehaltes ohne Zweifel nur das Ammoniumplatinchlorid-Doppelsalz an.

Analyse:

Das Platinsalz wurde im Platintiegel verascht und bis zur Gewichtskonstanz geglüht

0,2312 g gaben 0,1008 g Platin.

Berechnet auf $(NH_4\ Cl)_2\ Pt\ Cl_4$:	Gefunden:
Pt = 43,9 %	43,6 %

Aus 1g Nitrosokörper erhält man nach Zersetzung mit 25 %iger Salzsäure und Zufügen von 1g Platinchlorid 0,9 g Niederschlag.

Wenn man die salzsaure Lösung des Nitrosodiaceton-semicarbazids nach Verdünnen mit Wasser mit Kaliumacetat versetzt, so tritt keine Fällung ein. Fügt man aber ausserdem noch Semicarbazidchlorhydrat zu, so entsteht eine kristalline Abscheidung, die ein merkwürdiges Verhalten zeigt und deren Aufklärung noch nicht vollkommen gelungen ist. Es folgen meine Beobachtungen:

Statt Salzsäure kann man auch Eisessig oder 40 %ige Phosphorsäure anwenden. Neutralisiert man die Eisessiglösung ohne Semicarbazidzusatz direkt mit Soda, so wird der Nitrosokörper teilweise wieder zurückgewonnen.

Statt freier Säure wandte ich dann das neutrale Essigsäureanhydrid an, worin sich der Nitrosokörper ebenfalls leicht löst. Beim sofortigen Versetzen der abgekühlten Lösung mit dem 5-fachen Volumen Aether entsteht eine kristalline Fällung, die ausbleibt, wenn man die Essigsäureanhydridlösung vorher ca. 10 Minuten kocht.

Die mit Salzsäure, Eisessig, Phosphorsäure und Essigsäureanhydrid erhaltenen Körper sind sämtlich identisch. Das Rohprodukt schmilzt bei 168° unter Zersetzung. Durch Umkristallisieren aus Alkohol ist der Schmelzpunkt auf 172° zu steigern, dann bleibt er konstant.

Die Analyse ergab gut übereinstimmende Zahlen, jedoch konnte daraus keine Formel berechnet werden:

Substanz:	N:	C:	BAR:
0,1104 g	33,6 cc	14°	742 mm
0,0898 g	27,85 cc	15°	739 »
0,1004 g	31,3 cc	16°	735 »
	CO_2:		H_2O:
0,1512 g	0,2264 g		0,0800 g
0,1510 g	0,2250 g		0,0824 g
0,1530 g	0,2305 g		0,0868 g
0,1551 g	0,2308 g		0,0870 g

Bei den beiden letzten Analysen hatte man die Substanz mit Kupferoxyd gut gemischt.

In Prozenten:

N	34,78	35,12	34,96	
C	40,84	40,64	41,09	40,58
H	5,92	6,10	6,23	6,23

Unter dem Mikroskop erblickt man Nadeln, meistens zu grösseren Aggregaten vereinigt. Der Körper ist in Benzol, Xylol schwer löslich. Alkohol, Pyridin lösen leichter. Er zeigt *keine* Nitrosoreaktion. Der Mischschmelzpunkt mit Mesityloxyd-Monosemicarbazon liegt bei 144°—46°, wird also ca. 20° herabgedrückt, denn das Monosemicarbazon schmilzt bei 162°. Nur heisse verdünnte Salzsäure löst, beim Versetzen mit Natriumnitrit findet starke Gasentwicklung statt, ein Nitrosokörper konnte nicht gefasst werden. Essigsäureanhydrid löst, Aether fällt; Eisessig löst ebenfalls, Aether fällt aber nicht, erst auf Zusatz von Ammoniak.

Ich untersuchte ferner:

1) Sein Verhalten gegen Wasser.

Beim Kochen mit Wasser am Rückflusskühler löste sich der Körper auf. Als man nach ¾ stündigem Erhitzen erkalten liess, blieb die Lösung klar ohne die geringste Ausscheidung. Die wässrige Lösung reagierte schwach sauer. Silbernitrat erzeugte eine starke, weisse, explosive Fällung, ammoniakalische Silbernitratlösung wurde beim Erhitzen reduziert.

2. Sein Verhalten gegen Säuren und Benzaldehyd.

a) Löst man die Substanz in verdünnter Salzsäure unter Erwärmen auf und schüttelt mit Benzaldehyd im Ueberschuss, so entsteht eine weisse Fällung. Ihr Sm. P. liegt bei 216°, der Mischschmelzpunkt mit Benzalsemicarbazid ebenfalls bei 216°.

1 g gaben 0,67 g Benzalsemicarbazid.

b) Behandelt man in verdünnter schwefelsaurer Lösung mit Benzaldehyd, neutralisiert nach Entfernung der Benzalverbindung mit aufgeschlemmtem Bariumcarbonat, befreit durch Ausäthern von Benzaldehyd und engt im Vakuumexikator ein, so hinterbleibt ein schöner kristallinischer Rückstand. Er zeigt alle Reaktionen des Bariumsalzes der Stickstoffwasserstoffsäure, z. B.:

In Wasser leicht löslich, mit Schwefelsäure weisse Fällung von Bariumsulfat, mit Silbernitrat starker weisser, explosiver Niederschlag. Seine Explosivität gleicht, was Heftigkeit anbelangt, der des Silberazids.

Die Spaltung mit Säure ergibt also einerseits Semicarbazid, andererseits Stickstoffwasserstoffsäure.

Eine Beobachtung erscheint mir noch besonders wichtig. Wenn man nämlich den Nitrosokörper in 40%-iger Phosphor-

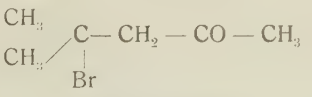
säure durch Erwärmen auf dem Wasserbade löst, so erhält man keine klare Flüssigkeit, sondern eine Emulsion, welche durch ein beigemengtes Oel erzeugt wird. Versetzt man mit Semicarbazidchlorhydrat und neutralisiert mit Soda, so fällt der soeben beschriebene Körper als weisser Niederschlag aus. Wird aber das *Oel* zuvor mit Aether extrahiert, so bleibt diese Fällung aus. Der ätherische Auszug hinterlässt nach dem Verdunsten ein Oel, das nach einigem Stehen in grossen sechseckigen Kristallen erstarrt. Die Ausbeute war aus 1 g Nitrosokörper ca. 0,1 g. Der Sm. P. liegt unter 50°.

Vielleicht verläuft hier die Spaltung am einheitlichsten und ist wahrscheinlich in dem Oel das Additionsprodukt von Stickstoffwasserstoffsäure an Mesityloxyd zu erblicken.

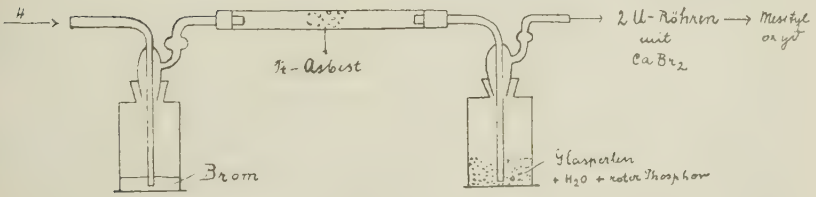
Es muss einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben, dies äussert schwierig zu beschaffende Material näher zu untersuchen. Besonders müsste seine Synthese aus dem, an anderer Stelle beschriebenen Bromwasserstoffadditionsprodukt und Einwirkung von Natriumazid angestrebt werden.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Mesityloxyd.

Bromwasserstoff — Mesityloxyd.



Darstellung:



Ein trockener, lebhafter Wasserstoffstrom aus einem Kippschen Apparate wurde durch eine gewöhnliche, Brom enthaltende Waschflasche geleitet. Das Gasgemisch trat in eine ca. 15 – 20 cm lange Verbrennungsröhre, die mit Platinasbest beschickt und mit paraffinierten Korkstopfem verschlossen war. Hinter das Asbest-

rohr wurde zur Absorption von etwaigem Brom eine Waschflasche mit rotem Phosphor, Wasser und Glasperlen, und dahinter zwei U-Röhren mit Calciumbromid geschaltet. Hieran schloss sich ein tarierter Fraktionierkolben zur Aufnahme des Mesityloxydes.

Nach Verdrängung aller Luft erhitzte man den Asbest mittels eines Flätschbrenners schwach. Das vor dem Asbest noch rötliche Gasgemisch entfärbte sich vollständig.

Während des Einleitens von Bromwasserstoff wurde das Mesityloxyd mit fester Kohlensäure und Äther gekühlt. Das Reaktionsprodukt färbt sich hellrot und wird dickflüssig. Bei ungenügender Kühlung nimmt es dunkle Farbe an. Nach 6—7 Stunden ist die erforderliche (etwas mehr als die theoretische) Gewichtszunahme erreicht. Es entweichen HBr-Dämpfe, kenntlich durch die Nebelbildung.

Nach ½ stündigem Durchsaugen von trockener Luft wurde das Reaktionsgemisch direkt der Vakuumdestillation unterworfen. Hierzu benutzt man zweckmässig einen Claisenkolben, dessen Ansatz mit Glasperlen gefüllt ist. Nach geringem Vorlauf destilliert das Bromwasserstoff-Mesityloxyd bei 52—53° unter 11 mm Druck über. Im Kolben bleibt ein dunkler Rückstand, der bei höheren Temperaturen unkonstant überging und zuletzt verharzte.

Ausbeute: 84 % der Theorie.

Das HBr-Mesityloxyd ist frisch destilliert ein farbloses, klares Öl. Beim Stehen an der Luft färbt es sich dunkel und verharzt nach 1—2 Tagen zu einem dunklen Syrup. Luftabschluss, Zusatz von wenig Quecksilber oder indifferente Gasatmosphäre haben keine dies verhindernde Wirkung.

Das HBr-Mesityloxyd lässt sich bei gewöhnlichem Druck nicht destillieren, bei 60—70° entweicht Bromwasserstoff in Strömen, bei 110° beginnen gelbe Tropfen überzugehen. Hauptteil zwischen dem Siedepunkt des Mesityloxydes 128° und 140°. Noch höher erhitzt tritt totale Zersetzung und Verharzung ein.

Versuche, das Rohprodukt durch Destillation im Wasserdampfstrom bei gewöhnlicher Temperatur und selbst im Vakuum zu reinigen, misslangen infolge Zersetzlichkeit unter Bromwasserstoffabspaltung.

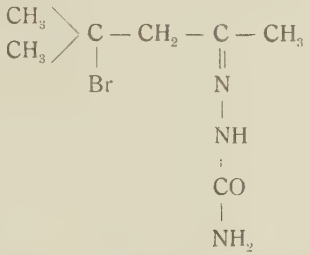
HBr-Mesityloxyd ist schwerer als Wasser; unter Wasser aufbewahrt, hält es sich 1—2 Tage farblos, dann tritt auch hier Zersetzung unter Dunkelfärbung ein.

Zur Analyse verwendete man ein 4 Mal im Vakuum destilliertes, konstant siedendes Produkt. Der gefundene Bromgehalt ergibt ein Manko von 0,67 % gegenüber dem berechneten, ein Resultat, was bei der leichten Zersetzlichkeit wohl zu verstehen ist.

0,1802 g gaben 0,1864 g AgBr
0,1596 g gaben 0,1650 g AgBr

Berechnet für: $C_6 H_{11} OBr$	Gefunden:
Br. = 44,67 %	44,02 %
	43,99 %

Bromwasserstoffmesityloxydsemicarbazon.



30 g Semicarbazidchlorhydrat, 30 g Kaliumacetat wurden in 130 cc Wasser gelöst und mit 50 g HBr-Mesityloxyd sowie 150 cc Methylalkohol versetzt. Die klare, farblose Lösung erstarrte nach 24stündigem Aufbewahren in Eis zu einem Brei von schönen, farblosen Nadeln, die abgesaugt und mit Wasser gut gewaschen wurden. Ausbeute 40 g.

Das HBr-Mesityloxydsemicarbazon ist unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin, sehr leicht dagegen in Alkohol, Methylalkohol, Essigäther, schwerer in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Aus letzteren umkristallisiert, schmilzt es bei 113° unter stürmischer Zersetzung.

0,1894 g Substanz gaben 0,1494 g AgBr
0,1484 g Substanz gaben 24,0 cc N bei 15° C und 724 mm Druck.

Berechnet für: $C_7 H_{14} N_3 OBr$		Gefunden:
N =	17,80 %	17,92 %
Br =	33,89 %	33,58 %

Versuche, eine Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem HBr-Mesityloxydsemicarbazon unter Ringschluss zu bewirken, wurden unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt, zeitigten aber nicht das gewünschte Resultat. Säuren waren wegen der Empfindlichkeit der Semicarbazidgruppe nicht brauchbar, und Alkalien, selbst schwache organische Basen, spalteten zwar mit grösster Leichtigkeit Bromwasserstoff ab, doch trat das Bromatom stets mit einem Wasserstoffatom der benachbarten CH_2-Gruppe unter Regenerierung der Doppelbindung, nie mit dem Wasserstoff der im Semicarbazidrest befindlichen Imidgruppe aus. Als Reaktionsprodukt nach Abspaltung von Bromwasserstoff entstand immer das gewöhnliche Mesityloxydsemicarbazon.

Das Bromwasserstoff-Mesityloxydsemicarbazon muss vollständig trocken und gut verschlossen aufbewahrt werden und ist so ein recht beständiger Körper. Der Feuchtigkeit ausgesetzt, zerfliesst es unter Abspaltung von Bromwasserstoff, der weiterhin das Semicarbazon in Mesityloxyd und Semicarbazid zerlegt, was man durch deutlichen Mesityloxydgeruch wahrnehmen kann.

Einwirkung von 2 Molekülen Semicarbazid auf HBr-Mesityloxyd.

12,5 g Semicarbazidchlorhydrat und 18 g Kaliumacetat wurden in Wasser gelöst und 10 g HBr-Mesityloxyd zugegeben und geschüttelt. Es schied sich ein weisses, körniges Pulver ab, welches abgesaugt, und mit Wasser gewaschen wurde. Es löst sich leicht in Alkohol und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff bei 112°. Der Mischschmelzpunkt mit HBr-Mesityloxydsemicarbazon ist gleichfalls 112°. Daraus ergibt sich, dass nur HBr-Mesityloxydsemicarbazon vorliegt und kein Semicarbazidsemicarbazon.

Der Einfluss negativer Gruppen auf die Semicarbazonbildung.

1. Brom in alphatischem Keton.

Mesityloxyddibromid.

Darstellung:

Pauly und Lieck wandten zur Herstellung von Mesityloxyddibromid die Claisensche Methode an, die darin besteht, dass man die berechnete Menge Brom in eine Schwefelkohlenstofflösung des Mesityloxyds einträgt. Ich versuchte, Bromdampf auf *unverdünntes* Mesityloxyd einwirken zu lassen.

Ein kräftiger, trockener und chlorwasserstoffreier Kohlensäurestrom wird, nachdem er eine Brom enthaltende Waschflasche passiert hat, in das in einen Fraktionskolben befindliche Mesityloxyd bis zur 2 Atomen Brom entsprechenden Gewichtszunahme eingeleitet. Die Bromflasche wird im Wasserbad schwach erwärmt, das Mesityloxyd dagegen stark gekühlt (feste Kohlensäure und Äther). Schon nach ca 10 Minuten war bei 30 g angewandtem Mesityloxyd die theoretische Zunahme erreicht. Das Reaktionsprodukt ist gelb gefärbt. Es wurde der Wasserdampfdestillation im Vakuum unterworfen. Dabei ist darauf zu achten, dass die Temperatur nicht höher wie 70° sei, da sonst Zersetzung eintritt. Das übergehende Oel ist farblos, der Rückstand in der Destillationsblase nur minimal. 30 g Mesityloxyd gaben 70 g Dibromid.

Eine weitere Reinigung z. B. durch Destillation im Vakuum der Wasserstrahlpumpe ist nicht ausführbar, da der Siedepunkt höher als der Zersetzungspunkt liegt.

Das farblose Oel färbt sich schon nach kurzem Stehen wieder dunkel.

Einwirkung von Semicarbazid.

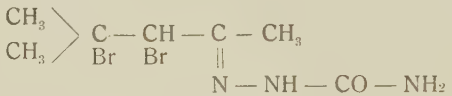
4 g Semicarbazidchlorhydrat, 4 g Kaliumacetat wurden in Wasser gelöst, 8 g Mesityloxydibromid und Alkohol bis zur völligen Lösung zugegeben. Die alkoholische Lösung färbt sich beim Stehen dunkelrot. Nach mehreren Tagen schieden sich

sehr geringe Mengen eines Körpers ab, der aus 50 %igen Alkohol umkristallisiert den Sm. P. 290—295° zeigt. Er ist bromhaltig. Die geringe Substanzmenge reichte nur für eine Stickstoffbestimmung.

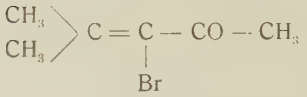
0,1060 g Subst. gaben 12,0 cc Stickstoff bei 15° C und 738 mm Druck.

Berechnet für: $C_7 H_{13} N_3 OBr_2$	Gefunden:
N = 13,33 %	12,8 %

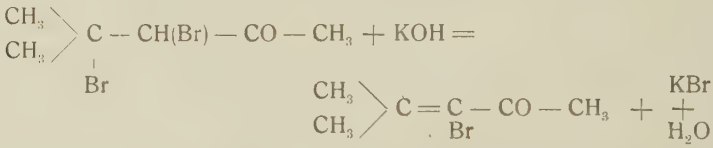
Der Körper ist vermutlich das Semicarbazon des Mesityloxyddibromides, mit der Formel:



Monobrommesityloxyd.



Darstellung: nach Angaben von Pauly-Lieck:



9,7 g Kalihydrat werden in Alkohol gelöst und 45 g Mesityloxyddibromid, in ca. 15 cc Alkohol gelöst, langsam zugegeben. Die auftretende Reaktionswärme wird durch gute Kühlung kompensiert. Man erkennt die eingetretene Umsetzung daran, dass sich Kaliumbromid abscheidet. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wird mit überschüssigem Wasser versetzt, wodurch ein rotes Oel ausfällt, das im Scheidetrichter getrennt und nach gutem Trocknen über geglühtem Natriumsulfat im Vakuum destilliert wurde; Sidep. 60—61° C unter 20 mm Druck.

Das Brommesityloxyd besitzt unangenehmen stechenden Geruch und reizt die Schleimhaut stark. In reinem, frisch destilliertem Zustande ist es fast farblos.

Einwirkung von Semicarbazid.

10 g Monobrommesityloxyd wurden mit 6,5 g Kaliumacetat in wässrig-alkoholischer Lösung behandelt. Selbst bei längerem Stehen findet keine Abscheidung statt, die Lösung färbt sich nur dunkelrot. Versetzt man sie mit Wasser, so scheidet sich unverändertes Brommesityloxyd ab. Semicarbazid reagiert nicht mit diesem Keton.

II. Isonitrosogruppe:

A. In aliphatischen Ketonen.

a) Herstellung von Nitrososemicarbazonen.
b) Herstellung von Bisemicarbazonen.

(Ad. a) Iso-Nitrosoaceton.

$$CH_3 - CO - CH = NOH.$$

Nitrosoaceton wurde nach bekannter Vorschrift [1]) aus Acetessigester, Kalihydrat und Natriumnitrit hergestellt. Der mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Lösung wurde im Extraktionsapparat mit Äther das Nitrosoaceton entzogen. Der Kolben für Äther enthielt einige Kreidestücke, um Spuren mitgerissener Schwefelsäure zu neutralisieren. Der ätherische Auszug hat dunkelgelbe Farbe. Nach vorheriger Filtration verdampft man auf dem Wasserbade die Hauptmenge des Äthers. Das rückständige Oel erstarrte zu einer weissen Masse. Nach gutem Abpressen auf Ton und Reinigen durch Sublimation schmilzt das Nitrosoaceton bei 65°. Es gibt mit Phenol und Schwefelsäure *keine* Nitrosoreaktion.

i-Nitrosoacetonsemicarbazon.

$$\begin{array}{l} CH_3 - C - CH = NOH \\ \quad\quad \| \\ \quad\quad N \\ \quad\quad | \\ \quad\quad NH - CO - NH_2 \end{array}$$

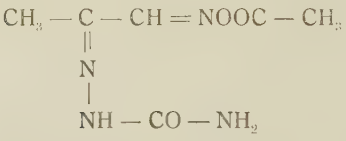
[1]) Ceresole Ber. **15**, 1326.

24 g Nitrosoaceton werden zu einer konzentrierten, wässrigen Lösung von 30 g Semicarbazidchlorhydrat und 30 g Kaliumacetat gefügt. Nach einiger Zeit und kräftigem Umschütteln erwärmt sich die Lösung stark und erstarrt zu einem Brei von Nitrosoacetonsemicarbazon. Nach 3 Stunden wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat scheidet beim Stehen nichts mehr ab.

Nitrosoacetonsemicarbazon schmilzt bei 218° unter Aufschäumen. Die Kriställchen sind farblos und bilden kleine, spitze Nadeln, die sich in Alkali lösen. 0,0820 g Subst. gaben 28,2 cc N bei 15° C und 736 mm Druck.

Berechnet für: $C_4 H_8 N_4 O_2$:	Gefunden:
N = 38,90 %	38,79 %.

Acetylnitrosoacetonsemicarbazon.



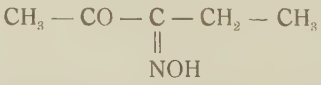
Man löst Nitrosoacetonsemicarbazon in warmen Essigsäureanhydrid, beim Erkalten tritt sofort Abscheidung des Acetylderivates ein. Die Ausbeute kann man durch Versetzen mit Äther vergrössern.

Sm. P. 187° unter Aufschäumen.

0,0776 g Substanz gaben 20,8 cc N bei 17° C und 736 mm Druck.

Berechnet für: $C_6 H_{10} N_4 O_3$:	Gefunden:
N = 30,10 %	29,97 %.

Iso-Nitrosomethylpropylketon.

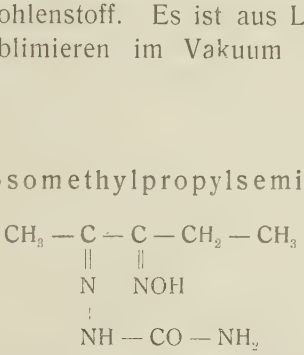


50 g Aethylacetessigester wurden in 20 g Kalihydrat und 900 cc Wasser durch 5—6stündiges Stehenlassen und öfterem

Schütteln gelöst. Von etwa nicht gelöstem Öl wird abfiltriert, mit 26 g Natriumnitrit (in 100 cc Wasser) versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Sodann säuert man mit 20 %iger Schwefelsäure vorsichtig an (starke Kohlensäureentwicklung) und äthert im Extraktionsapparat aus. Der Aether wird im Vakuumexikator verdunstet. Ausbeute: 32 g.

Nitrosomethylpropylketon löst sich nicht in Wasser, dagegen äusserst leicht in Äther, Benzol, Essigester, Chloroform, Aceton, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff. Es ist aus Ligroin umkristallisierbar oder durch Sublimieren im Vakuum zu reinigen. Sm. P. 56—57°.

Iso-Nitrosomethylpropylsemicarbazon.



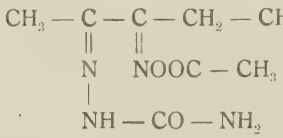
Zu seiner Herstellung wurden 23 g Nitrosomethylpropylketon in eine konzentriert wässrige Lösung von 27 g Semicarbazidchlorhydrat und 30 g Kaliumacetat eingetragen und dann wurde so viel Alkohol zugefügt, bis sich das Nitrosoketon gelöst hatte; die sofortige Abscheidung wurde nach 24 Stunden abgesaugt und mit H_2O, zuletzt mit Äther gewaschen. Ausbeute: quantitativ. Das Semicarbazon besitzt nach Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol den Sm. P. 228°. 0,0874 g Subst. gaben 26,3 cc N bei 20,5° C und 732 mm Druck.

0,1068 g Subst. gaben 30,6 cc bei 15° C und 746 mm Druck.

Berechnet für: C_6 H_{12} N_4 O_2:		Gefunden:
N =	32,56 %	32,83 %
		32,77 %.

Iso-Nitrosomethylpropylsemicarbazon ist schwer löslich in Ligroin, Wasser; in allen übrigen organischen Lösungsmitteln löst es sich leichter. Beim Schütteln mit Benzaldehyd in mineralsaurer Lösung fällt Benzalsemicarbazid aus. Phenol und Schwefelsäure geben keine Liebermann'sche Nitrosoreaktion.

Acetylnitrosomethylpropylsemicarbazon.



Das Nitrososemicarbazon wird in überschüssiges erwärmtes Essigsäureanhydrid eingetragen. Es erfolgt glatte vollständige Lösung. Man lässt erkalten und versetzt mit Wasser. Nach Zersetzung des Essigsäureanhydrids wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Sm. P. 207°.

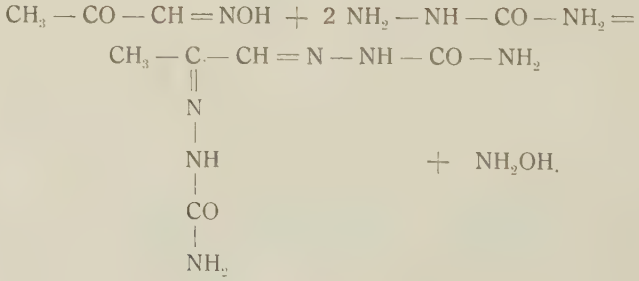
0,0914 g Subst. gaben 21,3 cc N bei 19° C und 746 mm Druck.

Berechnet für: $C_8 H_{14} N_4 O_3$:	Gefunden:
N = 26,17 %	26,14 %.

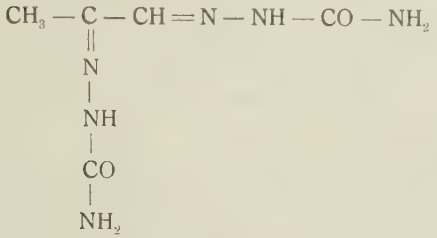
Durch Kochen mit verdünnter Sodalösung wird die Acetylgruppe wieder abgespalten und das ursprüngliche Isonitrososemicarbazon zurückgebildet, wie durch Schmelz- und Mischungsschmelzpunkt konstatiert werden konnte.

(Ad. b.) Bisemicarbazone.

Salzsaures Semicarbazid verdrängt aus Isonitrosoketonen in 50 %iger heisser alkoholischer Lösung die Isonitrosogruppe unter Bildung von Bisemicarbazonen. Die Reaktion verläuft glatt unter Austritt von Hydroxylamin nach folgender Gleichung: z. B.:



Methylglyoxalbisemicarbazon.



15 g Semicarbazidchlorhydrat werden in 50 %igem Alkohol gelöst und zu dieser kochenden Lösung 5 g Iso-Nitrosoaceton (in wenig Wasser gelöst) langsam zugegeben und dabei gekocht. Während des Kochens tritt gelbliche Abscheidung und Rotfärbung der Flüssigkeit ein. Man saugt den Niederschlag ab und wäscht mit Wasser nach. Ausbeute: 7,7 g.

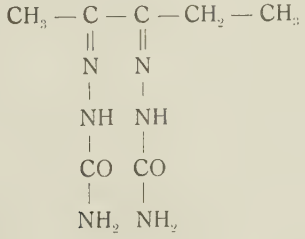
Das Methylglyoxalbisemicarbazon wird zweckmässig aus heisser konzentrierter Ameisensäure umkristallisiert. Es stellt ein weisses, in feinen Nadeln kristallisierendes Produkt dar mit dem Sm. P. 254° unter Aufschäumen. 0,0776 g Subst. ergaben 30,35 cc N bei 13° C und 743 mm Druck.

0,0782 g Subst. ergaben 30,80 cc N bei 13° C und 741 mm Druck.

Berechnet für: $C_5\ H_{10}\ N_6\ O_2$:		Gefunden:
N =	45,16 %	44,96 %
		45,16 %

Der Körper ist in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich, ausgenommen Eisessig und konzentrierter Ameisensäure.

Acetylpropionylbisemicarbazon.



10 g Iso-Nitrosomethylpropylketon werden in eine kochende 50 %ige alkoholische Lösung von 20 g Semicarbazidchlorhydrat eingetragen. Die weisse Abscheidung abgesaugt und aus konzentrierter Ameisensäure umkristallisiert.

Die feinen Nadeln schmelzen bei 250 ° unter Aufschäumen. Es ergaben:

0,0812 g Subst. 27,9 cc N /12,5 ° C /730 mm
0,0790 g » 27,2 » » /11,5 ° C /731 mm
0,1101 g » 0,1574 g CO_2 und 0,0634 g H_2O.

Berechnet für: C_7 H_{14} N_6 O_2:	Gefunden:
C = 39,2 %	39,0 %
H = 6,5 %	6,4 %
N = 39,25 %	38,88 %
	39,18 %.

Gegen Lösungsmitteln verhält sich die Substanz wie Methylglyoxalbisemicarbazon.

Versuche durch Anwendung von wenig Semicarbazid in salzsaurer, heisser Lösung *nur* die i-Nitrosogruppe abzuspalten und ein Monosemicarbazon zu erhalten, führten unter allen Umständen zum Bisemicarbazon vom Sm. P. 250 °.

Ueberführung der Nitrososemicarbazone in Osotriazole.

Die Versuche, zwischen der Isonitrosogruppe und dem Imidwasserstoffatom des Semicarbazidrestes unter Wasserabspaltung einen Ringschluss herbeizuführen, blieben ohne Erfolg. Als Kondensationsmittel wurden verwandt: Essigsäureanhydrid, konzentrierte Ameisensäure, Eisessig, Soda, Borax. Gegen kohlensaure Alkalien waren die i-Nitrososemicarbazone sehr beständig, erst nach mehrstündigem Kochen entwickelte sich Ammoniak. In konzentrierter Ameisensäure, Eisessig und Essigsäureanhydrid lösen sich die Semicarbazone leicht, nach ½stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurden sie durch Wasser und Alkali wieder zum grössten Teil zurückgewonnen.

Eine Begünstigung des Ringschlusses wird durch Anwendung der acetylierten i-Nitrososemicarbazone nicht erreicht. Sie werden durch Alkalien zum ursprünglichen i-Nitrososemicarbazon verseift, Pyridin verändert die Acetylprodukte überhaupt nicht.

Oxydation der Bisemicarbazone.

Bei den Bisemicarbazonen wurde versucht, analog der Tetrazonbildung aus Osazonen, die 2 Imidwasserstoffatome zu oxydieren. Doch auch hier ergaben alle Versuche ein negatives Resultat. Die Oxydation wurde ausgeführt mit Eisessig-Chromsäureanhydrid, Quecksilberacetat, mit Schwefelsäure-Kaliumbichromat, mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung. Man erhält entweder unverändertes Bisemicarbazon zurück, oder es tritt unter stürmischer Gasentwicklung vollständige Zersetzung ein.

Ad. B. In aromatischen Ketonen.

Nitrosoacetophenon.

$$C_6H_5CO - CH = NOH$$

wurde hergestellt nach der Vorschrift von Claisen[1]), nur mit der Abänderung, dass an Stelle von Amylnitrit Aethylnitrit verwandt wurde. Die Ausbeute ist die gleiche, der Aethylalkohol ist aber besser zu entfernen als der Amylalkohol. Sm. P. 127°.

a) Einwirkung von Semicarbazid.

I. Versuch: Semicarbazid auf Isonitrosoacetophenon in neutraler Lösung.

II. » Semicarbazidchlorhydrat auf Isonitrosoacetophenon.

III. » Semicarbazid auf Isonitrosoacetophenon-Natriumverbindung.

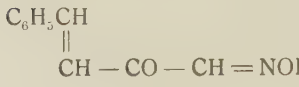
IV. » Semicarbazidchlorhydrat in 50% alkoholischer kochender Lösung auf Isonitrosoacetophenon. Dauer 2 Stunden.

Sämtliche Versuche ergaben *keine* Abscheidung eines Mono- oder Bisemicarbazons. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich nur unverändertes i-Nitrosoacetophenon ab. Bei Versuch IV färbte sich die Lösung dunkelrot, ergab aber keine Fällung.

---

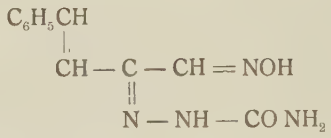
[1]) Ber. **20**, 656, 2194; Ber. **24**, 1382.

i-Nitrosobenzalaceton.



Hergestellt nach Angaben von Harries.[1]) Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert schmilzt es bei 139°. (Zu einer roten Flüssigkeit.)

a) Einwirkung von essigsaurem Semicarbazid.

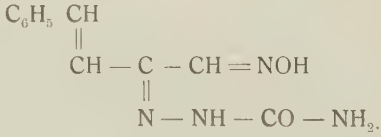


2 g Semicarbazidchlorhydrat und 2 g Kaliumacetat in 50 % alkoholischer Lösung wurden mit 2 g reinem i-Nitrosobenzalaceton versetzt. Erst nach 2—3 wöchigem Stehen hatte sich eine geringe Abscheidung gebildet, die abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert wurde. Sie schmilzt bei 197° unter Zersetzung. Löst sich leicht in Essigsäureanhydrid.

01055 g Subst. gaben 23,6 cc N bei 15° C und 738 mm Druck.

Berechnet für: C_{11} H_{12} N_4 O_2:	Gefunden:
N = 25,68 %	25,21 %.

Die Substanz bildet weisse winzige Nädelchen. Aus der Analyse ergibt sich, dass vermutlich i-Nitrosobenzalacetonsemicarbazon vorliegt mit der Formel:



[1]) Ann. **330**, 248.

b) Einwirkung von salzsaurem Semicarbazid.

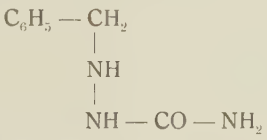
2 g i-Nitrosobenzalaceton wurden mit 4 g Semicarbazidchlorhydrat in 50 % alkoholischer Lösung am Rückflusskühler 2 Stunden gekocht. Die Lösung färbt sich dunkelrot und bleibt vollkommen klar. Auch beim Erkalten tritt keine Abscheidung eines Bisemicarbazons ein.

II. Teil.

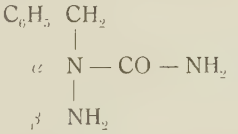
Zur Kenntnis der Semicarbazone.

Reduktion der Semicarbazone.

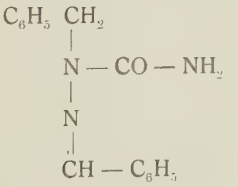
Gelegentlich seiner Untersuchungen über die aromatischen Hydrazinverbindungen erhielt Curtius[1]) durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf Benzylhydrazin Benzylsemicarbazid. Der Vorgang gleicht ganz der Herstellung des Semicarbazids selbst. Nach Curtius Angaben zeigt das auf diese Weise dargestellte Produkt unscharfen Schmelzpunkt bei ca. 130°. Er vermutete in der Verbindung das 1-Benzylsemicarbazid.



Es kommt ihr aber nach Busch, Opfermann und Walter[2]) folgende Formel zu:



Die Letztgenannten bestätigten die Curtius'schen Angaben betreffend den unscharfen Schmelzpunkt und begründen ihre Annahme, dass sich die Cyanatgruppe an das α Stickstoffatom addiert und ein unsymmetrisches Benzylsemicarbazid entsteht, durch den Nachweis der freien Hydrazingruppe mit Benzaldehyd. Es bildet sich hierbei das Benzaldehydbenzylsemicarbazon



[1]) Ber 33. 2561; J. pr. CH. [2] 62, 97.
[2]) Ber. 37. 2325.

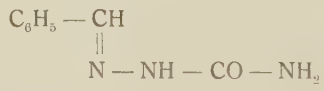
welches beim Umkristallisieren aus Alkohol silberglänzende, langgestreckte Blättchen ergibt, die den Schmelzpunkt 153—54° zeigen. In Alkohol und Benzol ist es in der Wärme leicht, in Äther dagegen schwerer löslich.

Die leichte Zugänglichkeit der aromatischen Aldehydsemicarbazone, welche meist in quantitativen Umsetzungen direkt in reinem Zustande erhalten werden können, regte mein Interesse an, zu versuchen, ob analog den Reduktionen der Oxime und Phenylhydrazone auch bei diesen Semicarbazonen fassbare Reduktionsprodukte entstehen.

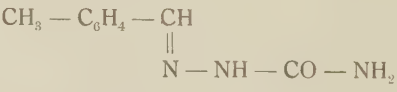
Die Semicarbazone sind, wie ja zur Genüge bekannt, nicht sehr beständig gegen Säuren, besonders in der Hitze. Letztere spalten in die Komponenten: Aldehyd resp. Keton und Semicarbazid. Dagegen zeigen Semicarbazone besonders von aromatischen Aldehyden eine bewundernswerte Beständigkeit gegen Alkalien. Es war deshalb schon von Anfang an der Weg gezeichnet, über den eine eventuelle Reduktion zu leiten wäre.

Untersucht wurden von mir:

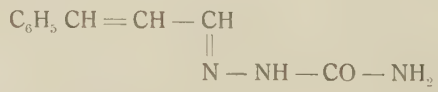
1) Benzaldehydsemicarbazon



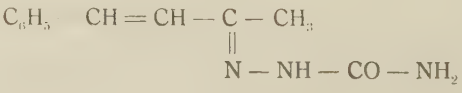
2) p-Toluylaldehydsemicarbazon



3) Zimmtaldehydsemicarbazon

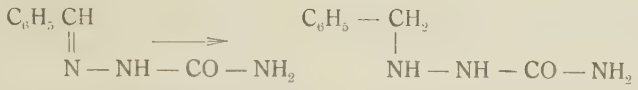


4) Benzalacetonsemicarbazon



Als alkalisches Reduktionsmittel erwies sich am einfachsten und vorteilhaftesten Natriumamalgam. Mit Aluminiumamalgam erhält man die gleiche Wirkung, doch hindert das voluminöse Aluminiumhydroxyd, weil es sich schlecht filtriert.

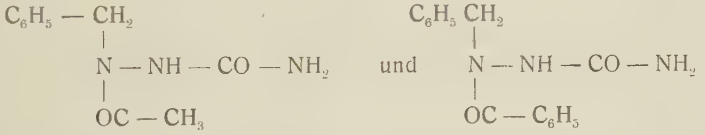
Das durch Reduktion von Benzaldehydsemicarbazon erhaltene Benzylsemicarbazid



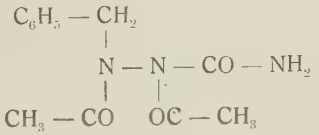
ist eine wohlcharakterisierte Base, die prächtig in silberglänzenden Blättchen kristallisiert und unbegrenzt lange haltbar ist. Eine Oxydation beim Aufbewahren rückwärts in sein Semicarbazon findet nicht statt.

Säuren lösen leicht und geben ebenfalls prächtig krystallisierende Salze. Letztere sind in wässriger Lösung grösstenteils dissociiert.

Die Wasserstoffatome der beiden Imidgruppen zeigen eine charakteristische Verschiedenheit. So reaktionsfähig das eine ist, so reaktionslos ist das andere. Zweifellos kann man das der CH_2-Gruppe benachbarte Wasserstoffatom als das bewegliche annehmen. Es ist durch Säurereste ersetzbar. Die Acetyl- und Benzoylverbindung sind durch grosse Beständigkeit und schöne Kristallisationsfähigkeit ausgezeichnet

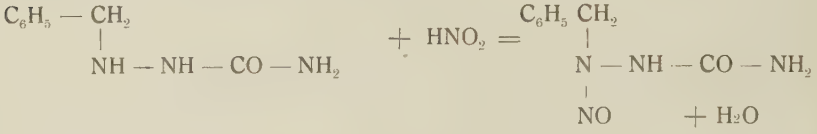


Diacetyl- oder Dibenzoylderivate, wo also beide Imidwasserstoffatome durch Säurereste vertreten sind, z. B.:

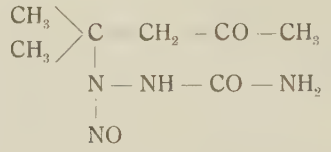


sind nicht darstellbar.

Das Imidwasserstoffatom kann auch durch eine Nitrosogruppe ersetzt werden, und war mir die Gelegenheit sehr willkommen, hier eine Verbindung vor mir zu haben, die ganz analog dem, aus dem Mesityloxydsemicarbazidsemicarbazon erhaltenen Diacetonnitrososemicarbazid konstituiert ist



analog dem



[1])

Das Nitrosobenzylsemicarbazid lässt sich nicht acetylieren oder benzoylieren. Seine Spaltung wurde durchgeführt, es ergab sich folgendes:

Während obiger aliphatischer Nitrosokörper sehr unbeständig gegen Alkalien ist und wie schon oben ausgeführt in Mesityloxyd, Stickstoffwasserstoffsäure, Kohlensäure und Ammoniak zerfällt, zeigt der aromatische Körper auffallende Beständigkeit gegen Alkalien. Selbst beim Kochen mit Natronlauge tritt kein Ammoniak auf. Er lösst sich heiss und fällt beim Erkalten unverändert wieder aus.

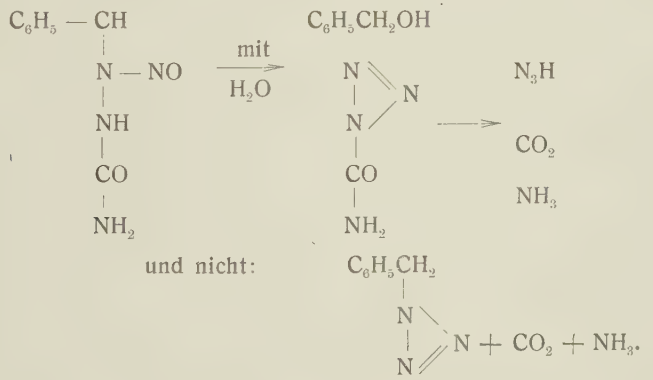
Das Nitrosobenzylsemicarbazid besitzt also schwach saure Eigenschaften im Gegensatz zu den gewöhnlichen Nitrosaminen, welche meistens ölige, neutrale Substanzen darstellen. Ich schreibe diese Eigenschaften, der zwischen zwei negativen Resten stehenden Imidgruppe zu, deren Wasserstoffatom wahrscheinlich durch Metalle ersetzbar ist. Diese sauren Eigenschaften verwundern nicht allzu sehr, wenn man bedenkt, dass viele Harnstoffabkömmlinge bekannt sind, die bei Eintritt der Nitroso- oder Nitrogruppe, stark saure Eigenschaften annehmen, so z. B. der interessante Nitroharnstoff von Thiele[2]) und ebenso das Nitrosourethan, welche so

[1]) Diese Dissertation Seite 34.
[2]) Ann. **288**, 283.

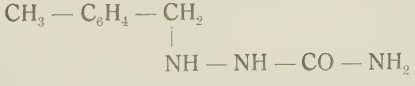
stark sauer reagieren, dass sie sogar Essigsäure aus ihren Salzen austreiben. Sie können als Pseudosäuren aufgefasst werden, indem sie eine tautomere Form annehmen. Im Falle des Nitrosobenzylsemicarbazides ist indessen eine solche Umlagerung unmöglich. Weitere experimentelle Untersuchungen werden notwendig sein, um diesen interessanten Fall aufzuklären.

Das Nitrosobenzylsemicarbazid wird durch Säuren gespalten und zwar könnte man vermuten, dass dabei Benzylazid, Kohlensäure und Ammoniak gebildet würde. Curtius-Darapsky[1]) zeigten aber, dass aus Benzylazid nicht Stickstoffwasserstoffsäure abspaltbar ist, sondern mit verdünnter siedender Schwefelsäure, Stickstoff, Benzaldehyd, Formaldehyd, Ammoniak, Anilin, Benzylamin und eine gelbe amorphe Base (Kondensationsprodukt von Anilin und Formaldehyd) auftritt. Im vorliegenden Falle entstehen aber bei der Destillation der schwefelsauren Lösung grosse Mengen Stickstoffwasserstoffsäure.

Die Spaltung muss folgendermassen verlaufen: (analog derjenigen von Benzylhydrazin mit Säuren[2]).



Das p-Toluylaldehydsemicarbazon liess sich ebenfalls reduzieren. Als Reduktionsprodukt entsteht 4 Methylbenzylsemicarbazid.

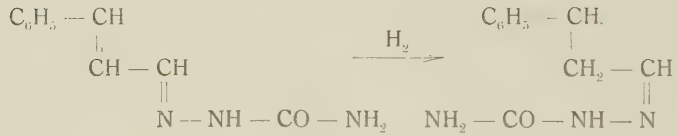


[1]) J. pr. Ch. (2) **63**, 428.
[2]) J. pr. Ch. (2) **62**, 97.

Im Verhalten zeigt die Base vollständige Analogie mit Benzylsemicarbazid.

Als ungesättigten Aldehyd zog ich den Zimmtaldehyd zur Untersuchung heran. Wie vorauszusehen, wird bei seiner Reduktion zuerst die Doppelbindung aufgehoben und man erhält das Semicarbazon des Hydrozimmtaldehyds. Dieses Verfahren ermöglicht, vom Zimmtaldehyd direkt zu seinem Hydroderivat zu gelangen und ich hoffe, dass sich vielleicht diese Methode zu einer verhältnismässig einfachen und schnellen Darstellungsweise von Hydrozimmtaldehyd ausbauen lässt, umsomehr, da die bis jetzt bekannten Methoden im Maximum 25 % der theoretischen Ausbeute ergeben.

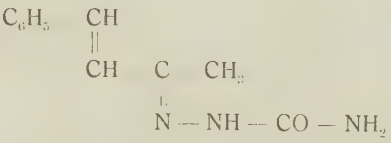
Die nach der Gleichung:



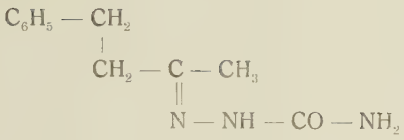
verlaufene Reduktion ist wieder ein schöner Beweis dafür, dass eine Kohlenstoffdoppelbindung viel grössere Affinität zu nascierendem Wasserstoff besitzt, als eine solche zwischen Kohlenstoff und Stickstoff.

Als nächstes Ziel ist die Reduktion der Aldehydgruppe ins Auge gefasst.

Es wurde nun auch versucht, ein Ketosemicarbazon zu reduzieren. Zu diesem Zweck benutzte man Benzalacetonsemicarbazon:



Dasselbe konnte aber bis jetzt nur bis zum Benzylacetonsemicarbazon:



reduziert werden.

Daraus folgt, dass die Gruppe CH = N— bedeutend leichter reduzierbar ist als die Gruppe —C = N—.

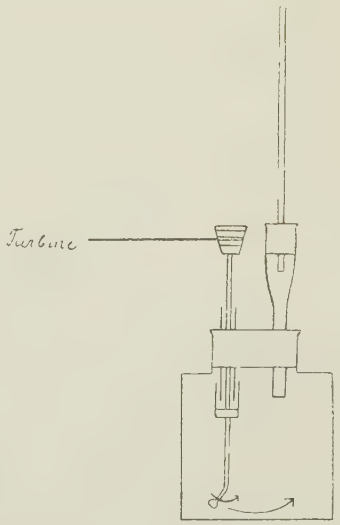
Mehrere Versuche durch direkte Kondensation von Semicarbazid mit Benzylchlorid unter Salzsäureabspaltung zum Benzylsemicarbazid zu gelangen, ergaben kein Resultat.

Experimenteller Teil.

Reduktion von Benzalsemicarbazid.

Zur Reduktion des Benzalsemicarbazids, hat sich nach Versuchen mit Aluminiumamalgam, Titanchlorid, Natrium und Natriumamalgam erwiesen, dass die praktischste Methode die mit Natriumamalgam ist. Es lassen sich beliebige Quantitäten verwenden und der Reaktionsverlauf geht schnell und in guter Ausbeute von statten.

10 g umkristallisiertes Benzalsemicarbazid (Umkristallisieren geschieht zweckmässig aus mit etwas Natronlauge alkalisch gemachtem Wasser, welches besser löst als gewöhnliches) werden in einer weithalsigen Pulverflasche in ca. 200 cc 85 % Alkohol suspendiert. Der Stopfen ist doppelt durchbohrt und einerseits versehen mit einem weiten Rohr zur Zugabe des Amalgams, andererseits mit einem Rührer. Letzterer wird nicht in der Mitte, sondern absichtlich exzentrisch, durch den Stopfen geführt, da man bei dieser Anordnung zu gleicher Zeit 2 Strömungsrichtungen erzielen kann, wie Figur zeigt. Das zur Zugabe des Amalgams bestimmte Rohr wird durch einen mit Steigrohr versehenen Stopfen verschlossen.



Die Pulverflasche wird in einem Wasserbade, auf einer Holzwollunterlage erhitzt. Die Temperatur betrage im Wasserbade nicht mehr wie 80° C. Das Amalgam ist 5%ig.

Während 4 Stunden trägt man in mehreren Portionen 100 g Natriumamalgam ein. Das Benzalsemicarbazon geht, sobald die Flüssigkeit alkalisch ist, leicht in Lösung und nach der angegebenen Zeit, zieht man eine Probe, die auf Zusatz von Wasser und Säure keine Fällung mehr geben darf. Ist dieser Punkt erreicht, wird vom Quecksilber abgegossen und im Vakuum der Alkohol nahezu abdestilliert. Beim Abkühlen, besonders auf Zusatz von etwas Wasser, erstarrt die Lösung zu einem kristallinischen Brei von Benzylsemicarbazid. Noch vorteilhafter ist es, in schwach mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerter Lösung den Alkohol zu verjagen, zu filtrieren und im Filtrat durch Alkali die Base zu fällen.

Ausbeute 65—70% der Theorie.

Benzylsemicarbazid.

$$C_6H_5 - CH_2$$

$$NH$$

$$NH \quad CO \quad NH_2$$

Das Benzylsemicarbazid kristallisiert in farblosen, prächtig glänzenden Blättchen vom Sm. P. 155° ohne Aufschäumen. Es ist leicht löslich in Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, Pyridin, Nitrobenzol, Chloroform, Essigester. Schwerer in Benzol, Toluol und Wasser. Aus Aethyl- oder Amylalkohol umkristallisierbar. Benzylsemicarbazid zeigt ausgesprochenen basischen Charakter, in Säuren löst es sich leicht und bildet wohlcharakterisierte Salze. Silbernitrat und Goldchloridlösung werden schon bei gewöhnlicher Temperatur, Fehling'sche Lösung erst beim Kochen, Platinchlorid dagegen nicht reduziert. Benzylsemicarbazid ist ein sehr beständiger Körper und hält sich unbegrenzte Zeit ohne Zersetzung.

0,0868 g Subst. gaben 20,1 cc Stickstoff bei 15,5° C und 724 mm Bar.

0,1522 g Subst. gaben 0,3235 g Kohlensäure und 0,0920 g Wasser.

Berechnet für: $C_8 H_{11} N_3 O$	Gefunden:
C = 58,18 %	57,97 %
H = 6,66 %	6,71 %
N = 25,45 %	25,62 %

Lässt man nach Beendigung der Reduktion die alkoholisch-alkalische Lösung erkalten, so scheidet sich Benzylsemicarbazid in Nadeln ab, im Gegensatz zu dem mit Natronlauge aus der sauren Lösung gefällten Blättchen. Der Sm. P. der Nadeln liegt einige Grade höher als der der Blättchen, nämlich bei 159—60°.

Salze des Benzylsemicarbazids.

1) Oxalat.

Zur Herstellung des Oxalates wird die alkoholische Lösung der Base zu überschüssiger, alkoholischer Oxalsäurelösung heiss zugegeben. Beim Erkalten erstarrt die ganze Flüssigkeit. Das Oxalat zeigt nach gutem Auswaschen mit Alkohol den Sm. P. 178—79° unter Zersetzung.

2) Chlorhydrat.

Das Chlorhydrat entsteht leicht in schön ausgebildeten, seidenglänzenden Nadeln, wenn man die amylalkoholische Lösung der Base mit 20 %iger Salzsäure versetzt. Nach einigem Stehen unter öfterem Durchschütteln, scheidet sich das salzsaure Salz ab. Mit Äther gewaschen, schmilzt es bei 178—80°. Um es umzukristallisieren, löst man in Alkohol und fällt mit Äther. In ersterem ist es leicht löslich, in letzterem nicht. Chlorbestimmung:

0,1690 g Subst. gaben 0,1174 g Ag Cl.

Berechnet für: $C_8 H_{12} N_3 O Cl$	Gefunden:
Cl = 17,59 %	17,16 %

3) Sulfat.

Die Base wird in Alkohol gelöst und zu überschüssiger 25 %iger Schwefelsäure gesetzt. Es scheiden sich feine Nädelchen

ab, welche aus Alkohol umkristallisiert werden und dann bei 158° schmelzen.

4) Pikrat.

Beim Vermischen einer alkoholischen Lösung der Base, mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung, erstarrt das Ganze zu einem Brei von feinen, gelben Nadeln. Mit Alkohol-Äther gewaschen, schmilzt das Salz bei 161—62°.

Die Salze sind in wässriger Lösung nahezu vollständig dissociiert.

Platin- oder Quecksilberchlorid, auch Kupferchlorür, geben keine Doppelsalze.

Acetylbenzylsemicarbazid.

$$C_6H_5 - CH_2$$

$$N - OC - CH_3$$

$$NH - CO - NH_2$$

3 g Benzylsemicarbazid wird unter schwacher Erwärmung in ca. 10 cc Essigsäureanhydrid gelöst. Bald trübt sich die anfangs klare Lösung, und erstarrt zu einem Magma, von prächtigen weissen Blättchen. Abgesaugt und mit Äther gewaschen, schmilzt das Produkt bei 207°. AusWasser umkristallisierbar. Ausbeute gut.

0,1083 g Substanz gaben 0,2311 g Kohlensäure und 0,0633 g Wasser.

0,0909 g Substanz gaben 16,2 cc Stickstoff bei 15° C und 740 mm Druck.

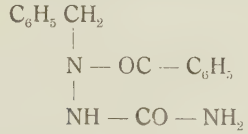
Berechnet auf: C_{10} H_{13} N_3 O_2	Gefunden:
N = 20,28 %	20,21 %
C = 57,97 %	58,19 %
H = 6,28 %	6,49 %

Das Acetylderivat ist leicht löslich in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, schwerer in Wasser. Schwer resp. gar nicht in Benzol, Toluol, Ligroin, Chloroform.

Unter den verschiedensten Versuchsbedingungen konnte keine Diacetylverbindung erhalten werden.

Eine Nitrosierung in Eisessig- oder salzsaurer Lösung verlief gleichfalls resultatlos. Das Acetylprodukt wurde unverändert zurückgewonnen.

Benzoylbenzylsemicarbazid.



Da die Base in verdünnter Natronlauge selbst beim Erwärmen kaum löslich ist, in Aceton aber die Benzoylierung nach Schotten-Baumann mit Benzoylchlorid und Alkali auch nicht glatt verlief, griff ich zum Benzoesäureanhydrid. Dieses Acylierungsmittel eignete sich ausgezeichnet.

Man trägt die Base in überschüssiges erwärmtes Benzoesäureanhydrid ein und erhitzt noch einige Zeit im Wasserbade. Zuerst findet vollständige klare Lösung statt; die sich aber bald trübt und schon während des Erhitzens das Benzoylderivat abscheidet. Beim Abkühlen erstarrt die ganze Masse. Man saugt ab, wäscht mit heissem Ligroin überschüssiges Benzoësäureanhydrid und Benzoësäure heraus.

Die Benzoylverbindung ist in Wasser fast unlöslich; Nitrobenzol löst leicht und lässt sie sich daraus umkristallisieren. Sm. P. 230°.

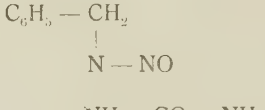
0,1558 g Substanz gaben 21,0 cc Stickstoff bei 13,5° C und 744,5 mm Druck.

Berechnet für: C_{15} H_{15} N_3 O_2	Gefunden:
N = 15,61 %	15,50 %

Eine Dibenzoylverbindung wäre, da noch eine Imidgruppe im Molekül enthalten ist, möglich gewesen. Alle angestellten

Versuche haben die vollständige Reaktionslosigkeit dieser Imidgruppe ergeben. Selbst Natriumnitrit in saurer Lösung greift nicht an, denn das Benzoylbenzylsemicarbazid wurde auch bei der Nitrosierung unverändert zurückerhalten.

Nitrosobenzylsemicarbazid.



Herstellung:

3,7 g Benzylsemicarbazid werden in 75 cc 12 % Salzsäure und etwas Wasser unter schwachem Erwärmen gelöst. Man kühlt dann gut ab und versetzt langsam mit 2 g Natriumnitrit, gelöst in wenig Wasser. Die Lösung färbt sich gelb und scheidet bald die Nitrosoverbindung in schönen Kristallen ab. Nach ½ stündigem Stehen in Eis wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

Die Nitrosoverbindung ist löslich in Alkohol, Wasser, schwer in Toluol, Benzol, in Ligroin fast gar nicht. Zum Umkristallisieren löst man in Benzol unter Alkoholzusatz, schüttelt hierauf mit Wasser, wodurch der Alkohol entfernt und der Nitrosokörper in langen Nadeln ausfällt. Sm. P. 133° Zersetzung.

0,1047 g Substanz gaben 26,2 cc Stickstoff bei 14° C und 744 mm Druck.

Berechnet für: $C_8\ H_{10}\ N_4\ O_2$		Gefunden:
N =	28,86 %	28,70 %

Der Nitrosokörper gibt mit konzentrierter Schwefelsäure und Phenol die Liebermann'sche Reaktion und zersetzt sich beim Aufbewahren nicht. Dagegen spaltet er bei längerem Kochen mit Wasser, Kohlensäure und Ammoniak ab.

Verhalten des Nitrosobenzylsemicarbazides.

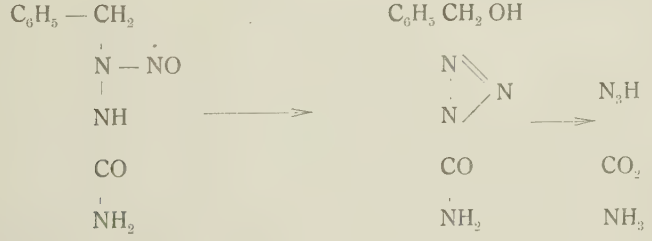
1) Gegen Alkalien.

Der Nitrosokörper zeigt eine ganz auffallende Beständigkeit gegen Alkalien. Er löst sich darin leicht auf, Natronlauge löst leichter als Soda oder Ammoniak. Die Lösung in konzentrierter Natronlauge erstarrt beim Abkühlen wahrscheinlich zu einem Natriumsalz. Besondere Versuche sind in dieser Richtung nicht angestellt worden; sein Verhalten zeigt grosse Ähnlichkeit mit demjenigen der Pseudosäuren.

Die alkalischen Lösungen geben beim Neutralisieren mit Säure den unveränderten Nitrosokörper zurück; selbst beim Kochen mit verdünnter Natronlauge tritt keine Spaltung ein, denn Ammoniak ist nicht nachweisbar.

2) Gegen Säuren.

Ganz anders verhält sich der Nitrosokörper gegen Säuren. Sie greifen in das Molekül ein. Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt unter starkem Aufschäumen zu einem braunen Syrup. Konzentrierte Salzsäure löst schon in der Kälte, Gasblasen entweichen. Verdünnte Schwefelsäure greift in der Kälte nicht an, erhitzt man zum Sieden, so löst sich der Nitrosokörper und man kann an dem erstickenden, Kopfschmerzen verursachenden Geruch deutlich erkennen, dass dabei Stickstoffwasserstoffsäure entweicht. Sie wurde überdestilliert und durch die Fällung mit Silbernitrat noch genauer charakterisiert. Da diese Stickstoffwasserstoffsäure *nicht* von intermediär gebildetem Benzylazid herrühren kann, weil nach den Angaben von Curtius-Darapsky[1]) Benzylazid mit Schwefelsäure in Stickstoff, Benzaldehyd, Formaldehyd, Ammoniak etc., aber nicht in Stickstoffwasserstoffsäure gespalten wird, so gilt für den Zerfall des Nitrosokörpers folgende Gleichung:



[1]) J. pr. Ch. [2] **63**, 428.

Das Nitrosobenzylsemicarbazid liess sich nicht mehr acetylieren oder benzoylieren. Es löste sich zwar leicht in Essigsäure- und Benzoesäureanhydrid auf, doch erhielt man bei Zusatz von Äther nur den unveränderten Nitrosokörper zurück.

Man konnte experimentell nachweisen, dass sowohl Acetyl- wie Benzoylderivat nicht nitroierbar und umgekehrt die Nitrosoverbindung nicht acetylierbar war. Daraus ist der Schluss zu ziehen, dass alle drei Substituenten an der gleichen Stelle im Benzylsemicarbazid eingreifen. Da gewöhnliche Semicarbazone mit obigen Regentien nicht reagieren, also keine Acetyl-, Benzoyl- oder Nitrosoprodukte liefern, so muss das der CH_2-Gruppe benachbarte Stickstoffatom (α) das reaktionsfähige, das der CO-Gruppe benachbarte, das reaktionslose sein.

p-Toluylaldehydsemicarbazon.

Herstellung des Semicarbazons: 40 g p-Toluylaldehyd werden zu einer wässrigen Lösung von 40 g Kaliumacetat und 36 g Semicarbazidchlorhydrat gegeben. Auf Zusatz von etwas Methylalkohol beginnt sofort die Abscheidung des Semicarbazons, die ganze Flüssigkeit erstarrt. Ausbeute quantitativ. Aus kochendem Alkohol, worin es löslich ist, kristallisiert es in weissen, feinen, wolligen Nadeln und schmilzt bei 215°. Unlöslich in Benzol, Toluol. Gegen verdünnte Mineralsäuren ist das Semicarbazon sehr beständig.

Reduktion des p-Toluylaldehydsemicarbazons.

Als Reaktionsgefäss benutze ich wie bei der Reduktion des Benzalsemicarbazons eine gewöhnliche Pulverflasche. Sonstige Apparatur genau wie dort näher beschrieben.

20 g Semicarbazon werden in 400 cc Alkohol suspendiert und portionsweise mit 400—450 g 5 % Natriumamalgam versetzt. Das Semicarbazon geht bald in Lösung, die Wasserbadtemperatur reguliert man so, dass der Alkohol nur in schwache Wallung gerät, lebhaftes Sieden ist zu vermeiden. Nach ca. 5 Stunden ist die Reduktion beendet, denn eine gezogene Probe gibt beim Versetzen mit Wasser und Säure keine Fällung mehr, enthält

also kein unverändertes Semicarbazon mehr. Man giesst vom Quecksilber ab, spült mit Wasser nach, neutralisiert mit 10 %iger Schwefelsäure und verjagt im Wasserdampfstrom den Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich das p-Methylbenzylsemicarbazid ab.

Ausbeute: 13 g = 65 % der Theorie.

p-Methylbenzylsemicarbazid.

$$CH_3 - C_6H_4 - CH_2$$

$$NH$$

$$NH - CO - NH_2$$

Seine basischen Eigenschaften sind nicht so stark ausgeprägt wie beim Benzylsemicarbazid, denn die Base wird erst beim Erwärmen in Säure gelöst.

p-Methylbenzylsemicarbazid kristallisiert aus Toluol in feinen weissen Nadeln vom Sm. P. 158° (ohne Aufschäumen). Aethyl- und Amylalkohol sowie Aceton lösen leicht, Benzol und Toluol dagegen schwerer.

Weil die Analysenzahlen gegenüber dem gewöhnlichen Semicarbazon infolge der geringen Molekulargewichtserhöhung theoretisch nur sehr kleine Differenzen aufweisen, begnügte man sich hier mit einer N-Bestimmung. Erst seine Derivate wurden genauer analysiert.

0,1232 g Subst. gaben 26,1 cc N bei 18,5° C und 736 mm Druck.

Berechnet für: $C_9 H_{13} N_3O$	Gefunden:
N = 23,46 %	23,51 %

Salze des p-Methylbenzylsemicarbazids.

1) Chlorhydrat.

Die Base wird in Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge konzentrierter Salzsäure versetzt. Es fallen in reichlicher Menge weisse Nadeln aus, die nach dem Umkristallisieren, am besten aus Alkohol, bei 183° unter Zersetzung schmelzen.

2) Sulfat.

Seine Bereitung ist ganz analog dem Chlorhydrat. Es stellt weisse, winzige Nädelchen vor, die bei 187 unter Zersetzung schmelzen.

3) Pikrat.

Beim Mischen der alkoholischen Lösungen von Base und Pikrinsäure erstarrt der Reagensglasinhalt zu einem Magma von feinen, gelben Nadeln, die den Sm. P. 178° (Zers.) zeigen.

4) Oxalat.

Es wird ebenfalls durch Mischen der alkoholischen Lösungen von Oxalsäure und Base erhalten. Das Oxalat zeigt den Sm. P. 175° (Zers.) und wurde analysiert.

0,1569 g Subst. gaben 21,5 cc N bei 18° C und 738 mm Druck.

Berechnet für: $C_{11}\ H_{15}\ N_3\ O_5$:	Gefunden:
N = 15,61 %	15,36 %

Die Analyse stimmt auf die Formel des sauren Salzes, entstanden aus ein Mol. Base und ein Mol. Oxalsäure.

Alle Salze dissociieren in Wasser bedeutend.

Acetyl-4-Methylbenzylsemicarbazid.

$$CH_3 - C_6H_4 - CH_2$$
$$N - CO - CH_3$$
$$NH - CO - NH_2$$

Herstellung:

5 g 4-Methylbenzylsemicarbazid werden in heisses, überschüssiges Essigsäureanhydrid eingetragen und erhitzt bis sich alles gelöst hat. Nach eingetretener Lösung lässt man langsam erkalten, wobei sich die Acetyl-Verbindung in glitzernden, weissen Blättchen abscheidet und nach gutem Waschen mit Äther direkt analysenrein vorliegt. Sm. P. 225° ohne Zersetzung.

0,1674 g Subst. gaben 28,9 cc N bei 24° C und 745 mm Druck.

Berechnet für: C_{11} H_{15} N_3 O_2:	Gefunden:
N = 19,00 %	18,91 %

Eine Diacetylverbindung konnte auch hier auf keine Weise erhalten werden. Man versuchte durch Zusatz von Chlorzink oder konzentrierter Schwefelsäure die Wirkung des Essigsäureanhydrids zu erhöhen, aber ohne Erfolg. Es entstand stets nur die Mono-acetylverbindung.

Nitroso-4-Methylbenzylsemicarbazid.

$$CH_3 - C_6H_4 - CH_2 - N - NO$$
$$NH - CO - NH_2$$

Das 4-Methylbenzylsemicarbazid löst sich in Eisessig beim Erwärmen leicht, setzt man die 3—4fache Menge Wasser zu, so fällt es wieder aus. Daraus ergibt sich, dass sein essigsaures Salz in verdünnt wässriger Lösung, infolge weitgehendster Dissociation nicht bestehen kann.

Ich nitrosierte deshalb direkt in Eisessiglösung:

10 g Base werden in der nötigen Menge Eisessig gelöst und unter Abkühlung mit 15 cc $^n/_5$ Natriumnitritlösung portionsweise versetzt. Ist alles Natriumnitrit zugegeben, so fällt man durch Zusatz von Wasser den Nitrosokörper aus. Zum Umkristallisieren eignet sich Benzol sehr gut. Die farblosen Blättchen schmelzen bei 126—27° (Zersetzung.)

0,1014 g Subst. gaben 25,00 cc N bei 23° C und 734 mm Druck.

0,1422 g Subst. gaben 0,2700 g CO_2, 0,075 g H_2O.

Berechnet auf: C_9 H_{12} N_4 O_2:	Gefunden:
N = 26,92 %	26,82 %
C = 51,92 %	51,78 %
H = 5,77 %	5,86 %

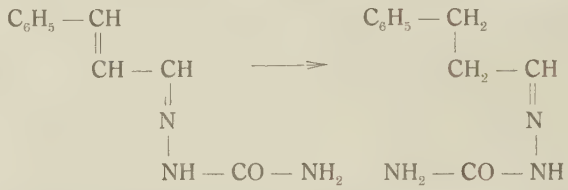
Der Nitrosokörper ist löslich in Methyl-, Aethyl-, Amylalkohol, Benzol, Toluol, sehr schwer in Ligroin.

Verhalten des Nitrosokörpers.

Alle Versuche, die Verbindung zu acetylieren oder zu benzoylieren, waren erfolglos. Gegen Säuren und Alkalien verhält

er sich wie das Nitrosoderivat vom Benzylsemicarbazid und sei auf jene Angaben verwiesen.

Reduktion des Zimmtaldehydsemicarbazons.



Die Untersuchungen über die Reduktionsfähigkeit von Semicarbazonen dehnte ich auch auf ein aromatisches, ungesättigtes Aldehydsemicarbazon aus und verwandte hierzu das Zimmtaldehydsemicarbazon.

Es wurde nach der allgemeinen Methode durch Mischen äquimolekularer Mengen von Semicarbazidchlorhydrat, Kaliumacetat und Zimmtaldehyd hergestellt. Aus Alkohol kristallisiert es in schönen Nadeln: Sm. P. 212 – 13°.

Reduktion:

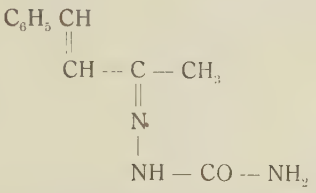
Zur Reduktion wurde das Semicarbazon in Alkohol suspendiert und mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumamalgam innerhalb 2 Stunden versetzt. Es tritt klare Lösung ein; die Temperatur hält man zwischen 40 – 50°. Das alkalische Reaktionsprodukt wurde mit Essigsäure neutralisiert, der Alkohol grösstenteils im Vakuum abdestilliert und mit überschüssigem Wasser das hydrierte Semicarbazon gefällt. Aus Benzol und Ligroin umkristallisiert, schmilzt es bei 127°. (Schmelzpunkt des Hydrozimmtaldehydsemicarbazones 128° [1]),)

0,1222 g Subst. gaben 24,35 cc N bei 18° C und 736 mm Druck.

Berechnet auf: C_{10} H_{13} N_3 O:	Gefunden:
N = 21,98 %	22,15 %

[1]) Centr. Bl. 1905. II., 1628;
1906. II., 1419.

Reduktion von Benzalacetonsemicarbazon.



Das Semicarbazon wurde nach der gewöhnlichen Vorschrift durch Schütteln einer warmen Lösung von äquimolekularen Mengen Semicarbazidchlorhydrat, Kaliumacetat und Benzalaceton hergegestellt. Sm. P. 185°, analog den Angaben von Rupe-Schlochoff.[1])

Reduktion:

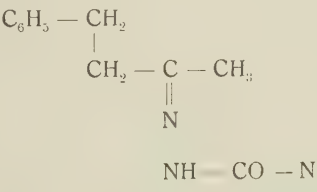
Die Reduktion kann hier nicht kochend ausgeführt werden, da schon bei 80 – 90° viel Ammoniak entweicht. Selbst bei 50° ist diese Zersetzungserscheinung nicht ganz zu unterbinden.

25 g Semicarbazon werden in 500 cc Alkohol suspendiert und bei 40—50° portionsweise mit 200 g 5 % Natriumamalgam versetzt. Bei Zusatz des letzteren entsteht eine vollkommen klare Lösung und nach 2 Stunden ist die Reduktion beendet. Man giesst vom Quecksilber durch ein Filter ab und versetzt mit Eisessig bis zur Neutralisation, kenntlich am Farbenumschlag der gelblichen Lösung. Entweder kann man nun den Alkohol im Vakuum grösstenteils abdestillieren oder man fällt sofort durch Zusatz von viel Wasser. Nach einigem Stehen wird die Fällung kristallinisch.

Aubeute: 80 % der Theorie.

Fügt man direkt zu der alkalisch-alkoholischen Lösung Wasser, so erhält man ein unreines Produkt.

Benzylacetonsemicarbazon.



[1]) Ber. **36**. 4381.

Es lag zuerst die Vermutung nahe, dass auch hier wie bei den Aldehydsemicarbazonen eine Wasserstoffanlagerung an die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff eingetreten wäre. Die Analyse und besonders die Eigenschaften widersprachen aber dieser Ansicht. Das erhaltene Produkt zeigt keine ausgesprochenen basischen Eigenschaften. Ein Acetyl- oder Benzoylderivat konnte nicht hergestellt werden. Die Reduktion ist bei der Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen an die Kohlenstoff-Doppelbindung stehen geblieben.

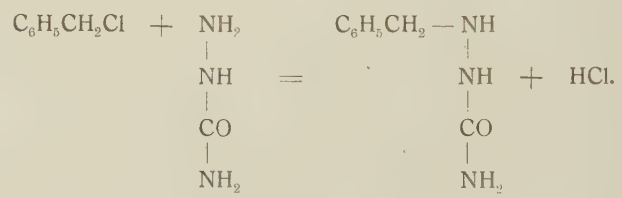
0,1282 g Subst. gaben 22,9 cc Stickstoff bei 14,5° C und 738 mm Druck.

Berechnet auf: C_{11} H_{15} N_3 O:	Gefunden:
N = 20,49 %	20,59 %

Benzylacetonsemicarbazon ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, nur in Ligroin sehr schwer. Aus Benzol umkristallisiert, zeigt es den Sm. P. 146°.

Versuche über direkte Darstellung von Benzylsemicarbazid

nach der Gleichung:



aus:

1. Benzylchlorid und neutralem Semicarbazid in 50 %iger alkoholischer Lösung.

Durch Kochen einer 50 %igen alkoholischen Lösung der beiden Komponenten konnte keine Kondensation erreicht werden. Die geringe Menge Abscheidung, welche nach Eindampfen im Vakuum erhalten wurde, war kein Benzylsemicarbazid, kein Hydrazodicarbonamid und auch kein Ammoniumchlorid. Sein Schmelzpunkt liegt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei

150—51° (*Zersetzung*). Der Mischschmelzpunkt mit Benzylsemicarbazid ist ganz unkonstant, er liegt im Intervall 130—154°.

2. Benzylchlorid und neutralem Semicarbazid bei Gegenwart eines Katalysators. Als Katalysator wurde verwandt: Kupfer (Naturkupfer C).

Man kochte in 50 %iger alkohalischer Lösung äquimolekulare Mengen der Komponenten am Rückflusskühler. Nach 3stündigem Kochen war noch keine Abscheidung eingetreten, doch reagierte jetzt die Lösung stark sauer. Man neutralisierte und kochte noch eine weitere Stunde, jedoch verschwand der Benzylchloridgeruch nicht. Man filtrierte vom Kupfer ab, und liess die Lösung in einer Kristallisierschale einige Tage stehen. Es schied sich ein weisses Salz ab, woraus leider kein einheitliches Produkt isoliert werden konnte.

Zuletzt stellte man noch den Versuch an, durch Zusatz von Kaliumjodid das Benzylchlorid in das reaktionsfähigere Jodid überzuführen, doch blieb auch hier der Erfolg aus. Es ergibt sich demnach, dass Semicarbazid und z. B. Phenylhydrazin beträchtliche Unterschiede in ihrem Verhalten zeigen.

Hauptergebnisse:

1) Die ungesättigten Ketone reagieren nur in *saurer* Lösung mit *zwei* Molekülen Semicarbazid, in neutraler und alkalischer Lösung tritt stets nur *ein* Molekül Semicarbazid in Reaktion.
2) Das Mesityloxydsemicarbazidsemicarbazon wird in saurer Lösung durch Benzaldehyd in Diacetonsemicarbazid und Semicarbazid gespalten.
3) Diacetonsemicarbazid ist eine Base, die sich leicht nitrosieren lässt.

   Der Nitrosokörper zerfällt in alkalischer Lösung zu Mesityloxyd, Kohlensäure, Ammoniak und Stickstoffwasserstoffsäure. Letztere wurde quantitativ nach einer neuen titrimetrischen Methode bestimmt.

4) Diacetonsemicarbazid geht in wässriger Lösung in Scholtz-Harries'schen Körper über. Dieser enthält noch den Semicarbazidrest, denn beim Nitrosieren entsteht Carbaminsäureazid. Er ist scheinbar *kein* ringförmiges Gebilde wie bisher angenommen wurde.

5) Semicarbazid zeichnet sich durch die Eigenschaft aus, unbeständige Halogenderivate der Aldehyde und Ketone in beständige, isolierbare Semicarbazone zu verwandeln. Auf diese Weise konnte das wegen seiner schnellen Zersetzlichkeit nicht haltbare Bromwasserstoffadditionsprodukt des Mesityloxydes als ein stabiles Bromwasserstoffmesityloxydsemicarbazon isoliert werden.

6) Semicarbazid bildet keine oder nur sehr schwer Semicarbazone, wenn *stark* negative Reste, wie z. B. Brom, der Ketogruppe benachbart sind.

7) Aromatische Aldehydsemicarbazone lassen sich mit alkalischen Reduktionsmitteln zu symmetrischen Benzylsemicarbaziden reduzieren. Damit ist ein neues Arbeitsgebiet erschlossen worden, welches infolge der grossen Beständigkeit dieser Verbindungen, noch interessante Untersuchungen erhoffen lässt.

8) Die symmetrischen Benzylsemicarbazide sind ausgeprägte Basen und geben Acetyl-, Benzoyl- und Nitrosoderivate. Letztere lösen sich auffallender Weise unverändert in Alkali und besitzen sauren Charakter.

Zusammenstellung

der neu gefundenen und beschriebenen Körper:

1) Salzsaures Mesityloxydsemicarbazidsemicarbazon.
2) Mesityloxydnitrososemicarbazidsemicarbazon.
3) Nitrosodiacetonsemicarbazid.
4) i-Nitrosoacetonsemicarbazon.
5) Acetylnitrosoacetonsemicarbazon.

6) Methylglyoxalbisemicarbazon.
7) i-Nitrosomethylpropylsemicarbazon.
8) Acetylnitrosomethylpropylsemicarbazon.
9) Acetylpropionylbisemicarbazon.
10) Bromwasserstoff-Mesityloxyd.
11) Bromwasserstoff-Mesityloxydsemicarbazon.
12) Dibrommesityloxydsemicarbazon.
13) i-Nitrosobenzalacetonsemicarbazon.
14) Benzylsemicarbazid.
15) Benzylsemicarbazidchlorhydrat.
16) Benzylsemicarbazidsulfat.
17) Benzylsemicarbazidoxalat.
18) Benzylsemicarbazidpikrat.
19) Acetylbenzylsemicarbazid.
20) Benzoylbenzylsemicarbazid.
21) Nitrosobenzylsemicarbazid.
22) p-Methylbenzylsemicarbazid.
23) p-Methylbenzylsemicarbazidchlorhydrat.
24) p-Methylbenzylsemicarbazidoxalat.
25) p-Methylbenzylsemicarbazidsulfat.
26) p-Methylbenzylsemicarbazidpikrat.
27) Acetyl-p-Methylbenzylsemicarbazid.
28) Nitroso-p-Methylbenzylsemicarbazid.
29) Zimmt- und Hydrozimmtaldehydsemicarbazon.
30) Benzylacetonsemicarbazon.

VITA.

Ich, Alfred *Sidonius* Kessler, bin geboren am 13. Februar 1884 zu Reichenbach i. Vogtland als Sohn des Färbereibesitzers Sidonius Kessler und seiner Ehefrau Hermine geb. Feustel, beide verstorben, und bin evangelischer Konfession.

Nachdem ich 1899 an der städt. Realschule zu Reichenbach i. V. die Reifeprüfung zum Einj. Freiw. Dienst mit Erfolg bestanden hatte, war ich ein Jahr in der väterlichen Färberei und Appretur tätig und besuchte hierauf bis Ostern 1902 die Königl. Höhere Färbereischule zu Krefeld. Behufs Studium der Chemie bezog ich Ostern 1902 bis Michaelis 1903 die Universität Leipzig und bestand daselbst das 1. Verbandsexamen. Von Ende 1903 bis Anfang 1905 wandte ich mich wieder der Praxis zu und war $^3/_4$ Jahr in verschiedenen Textilbetrieben des Bezirkes Forst—Spremberg—Soran (Niederlausitz) zu näherem Studium der dortigen Verhältnisse als Fabrikarbeiter tätig.

Nachdem ich nach dreimonatlicher Vorbereitung im Institut von Dr. Fischer-Berlin das Examen für Primareife bestanden hatte, bezog ich im Oktober 1905 wieder die Universität Leipzig und absolvierte Ostern 1906 das zweite Verbandsexamen. Im Sommersemester 1906 wurde ich an der Universität Basel immatrikuliert, wo ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe Ostern 1909 meine Studien abschloss.

Ich besuchte die Praktika und Vorlesungen folgender Herren:

In Leipzig: Wislicenus, Pfeffer, Wiener, Heinze, Stobbe, Rassow, Guthzeit, Hantzsch, Heller.

In Basel: Ed. Hagenbach-Bischoff, Nietzki, A. Hagenbach, C. Schmidt, Kozak, Bauer, Veillon, Rupe.

Allen meinen hochverehrten Lehrern sage ich meinen verbindlichsten Dank.